

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>23208P WO</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 09587</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/09/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/09/1999</b>
Anmelder  <b>SKW POLYMERS GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



ernationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09587

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08G C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
---

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 893.901 A (NOPCO CHEMICAL COMPANY) 18. April 1962 (1962-04-18) Seite 2, Zeile 65 - Zeile 82; Ansprüche; Beispiele	1-10
X	EP 0 690 083 A (METS HOLDING BV) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Ansprüche; Beispiele	1-12
X	WO 96 34027 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD ;SUGIYAMA TAKAICHI (JP); KANEKO MICHIE (JP) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 8, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele	1-10

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

26. Januar 2001

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G





C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 238 930 A (BAYER AG) 30. September 1987 (1987-09-30) Seite 6, Zeile 11 -Seite 7, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele ----	1-12
X	GB 595 366 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY) 3. Dezember 1947 (1947-12-03) Seite 1, Zeile 52 - Zeile 91; Ansprüche Seite 3, Zeile 95 - Zeile 112 ----	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-241149 XP002158452 & CN 1 088 592 A (UNIV HUANAN SCI & ENG), 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung ----	1-12
A	DE 21 59 737 A (BASF AG) 7. Juni 1973 (1973-06-07) Ansprüche ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 06 305797 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09587

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 893901	A		NONE	
EP 0690083	A	03-01-1996	NL 9401079 A AT 198075 T DE 69519603 D	01-02-1996 15-12-2000 18-01-2001
WO 9634027	A	31-10-1996	AU 696723 B AU 5346196 A CA 2218362 A CN 1183108 A DE 69609177 D DE 69609177 T EP 0822949 A ES 2149461 T JP 9012659 A US 5989391 A JP 9041290 A	17-09-1998 18-11-1996 31-10-1996 27-05-1998 10-08-2000 14-12-2000 11-02-1998 01-11-2000 14-01-1997 23-11-1999 10-02-1997
EP 0238930	A	30-09-1987	DE 3609802 A AT 47405 T DE 3760809 D	24-09-1987 15-11-1989 23-11-1989
GB 595366	A		DE 968737 C	
CN 1088592	A	29-06-1994	NONE	
DE 2159737	A	07-06-1973	FR 2162167 A GB 1406465 A JP 48065293 A NL 7216064 A US 3830782 A	13-07-1973 17-09-1975 08-09-1973 05-06-1973 20-08-1974
JP 06305797	A	01-11-1994	NONE	



29. Sep. 2000

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) 23208P WO

## Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

## Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

SKW Polymers GmbH  
Dr.-Albert-Frank-Straße 32  
83308 Trostberg  
DE

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DESitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

## Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

HOLLAND Uwe  
Sonnenleite 30  
83361 Kienberg  
DE

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DESitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

## Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

Telefonnr.:

089/ 455 63 - 0

Telefaxnr.:

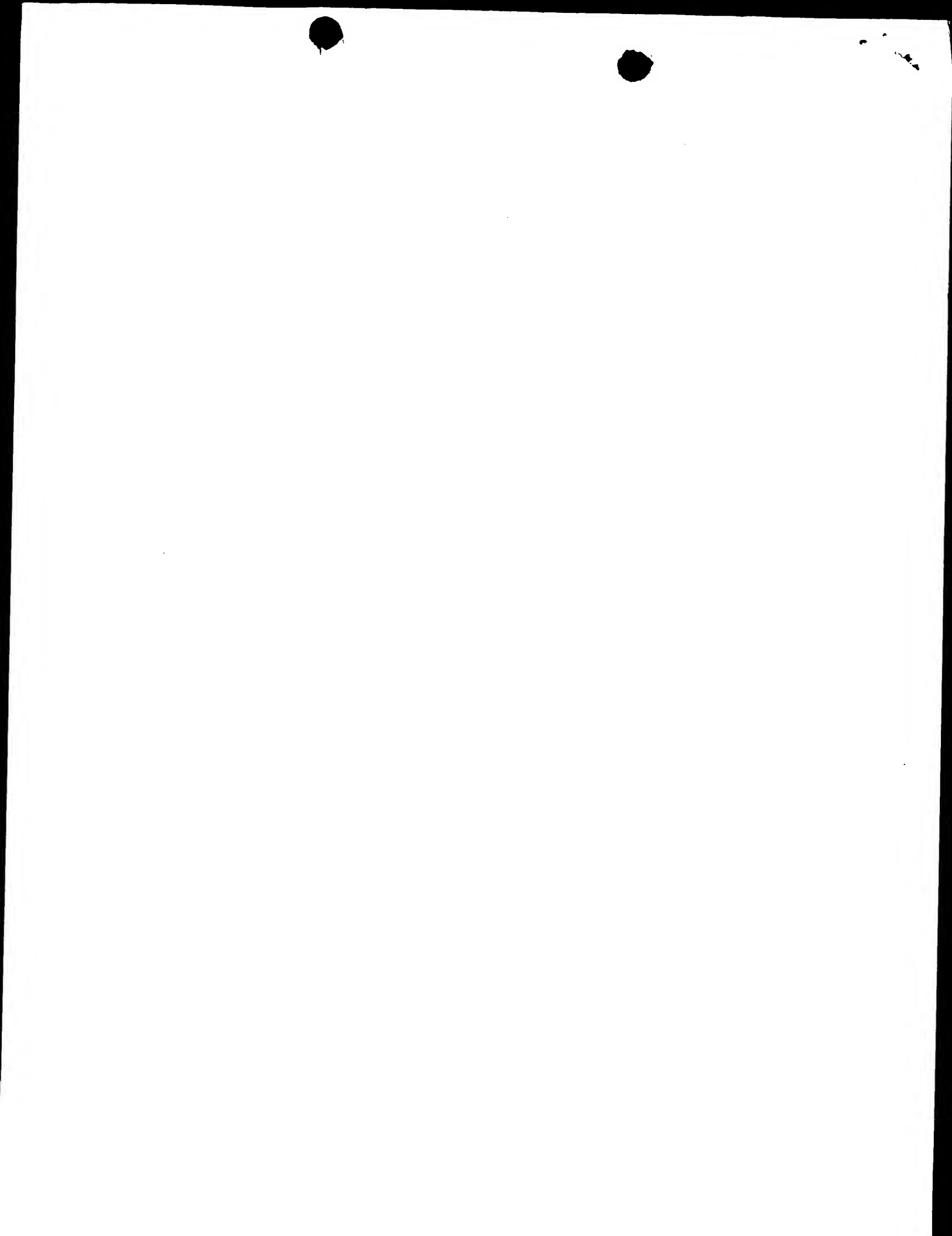
089/ 455 63 - 999

Fernschreibnr.:

522 621 wepat d

Weickmann H., Weickmann F.A., Huber B., Liska H.,  
Prechtel J., Böhm B., Weiß W., Tiesmeyer J., Herzog M.,  
Ruttensperger B., Jordan V.  
Kopernikusstraße 9, 81679 München, DE

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



## Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

*Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

MATZINGER Martin  
Lindach 33  
83308 Trostberg  
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

PLANK Johann  
Gräfin-Adelheid-Straße 9  
83308 Trostberg  
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

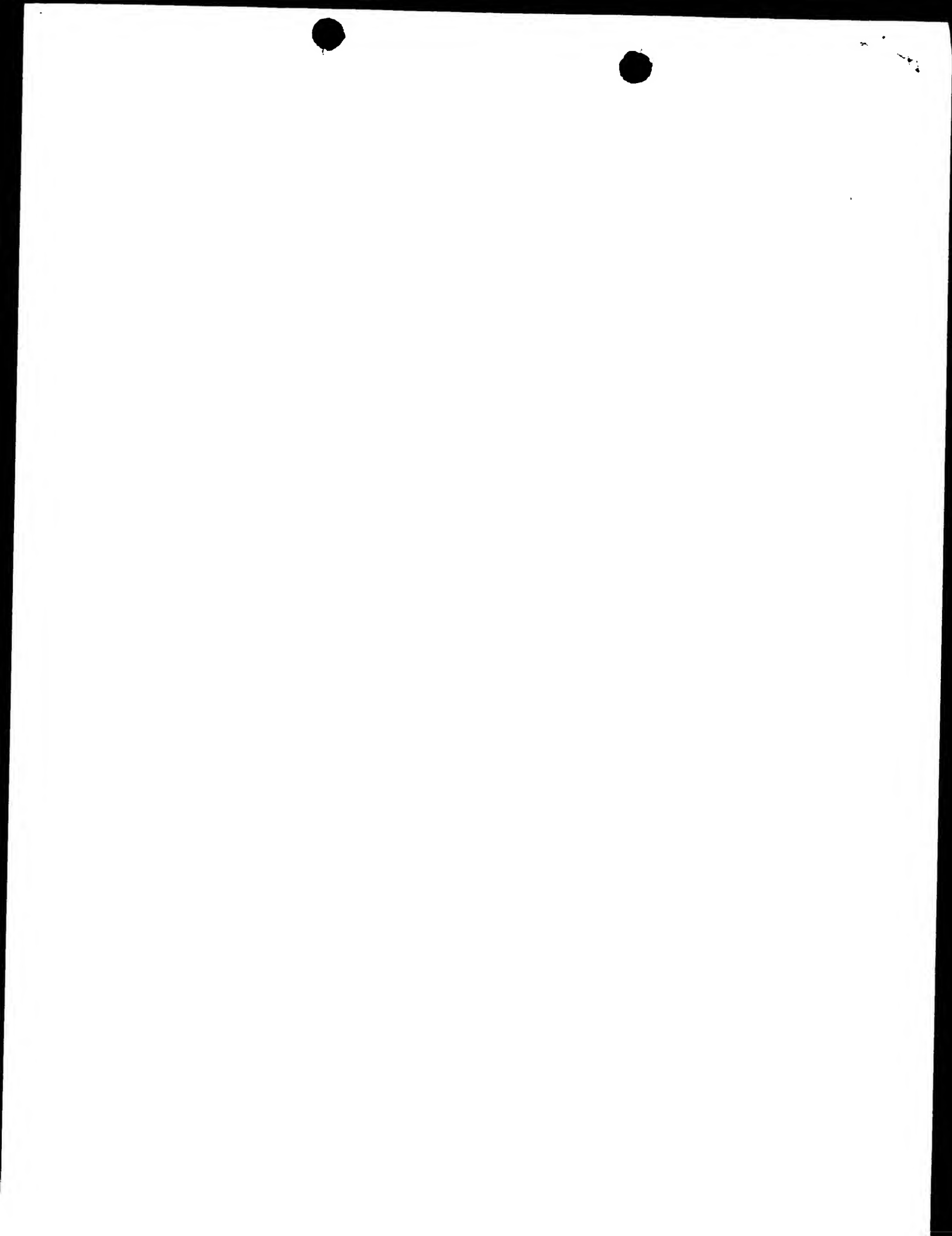
nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.





## Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

## Regionales Patent

- ☐ AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mosambik, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tansania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) . . . . .

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate      | <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                                     |
| <input type="checkbox"/> AG Antigua und Barbuda               | <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                                       |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien                          | <input type="checkbox"/> LR Liberia   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien                          | <input type="checkbox"/> LS Lesotho   |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich                        | <input type="checkbox"/> LT Litauen   |
| <input type="checkbox"/> AU Australien                        | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg                                       |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan                      | <input type="checkbox"/> LV Letland   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina               | <input type="checkbox"/> MA Marokko   |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                          | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau                                 |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien                         | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar                                      |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien                         | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                           | <input type="checkbox"/> MN Mongolei  |
| <input type="checkbox"/> BZ Belize                            | <input type="checkbox"/> MW Malawi  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada                 | <input type="checkbox"/> MX Mexiko  |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> MZ Mosambik  |
| <input type="checkbox"/> CN China                             | <input type="checkbox"/> NO Norwegen  |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica                        | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland                                      |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba                              | <input type="checkbox"/> PL Polen   |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik             | <input type="checkbox"/> PT Portugal  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland                       | <input type="checkbox"/> RO Rumänien  |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark                          | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation                            |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica                          | <input type="checkbox"/> SD Sudan   |
| <input type="checkbox"/> DZ Algerien                          | <input type="checkbox"/> SE Schweden  |
| <input type="checkbox"/> EE Estland                           | <input type="checkbox"/> SG Singapur  |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien                           | <input type="checkbox"/> SI Slowenien                                       |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland                          | <input type="checkbox"/> SK Slowakei  |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich            | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone                                    |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada                           | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan                                   |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien                          | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                                    |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana                             | <input type="checkbox"/> TR Türkei  |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                            | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago                             |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien                          | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tansania                    |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn                            | <input type="checkbox"/> UA Ukraine   |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien                        | <input type="checkbox"/> UG Uganda  |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika       |
| <input type="checkbox"/> IN Indien                            | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan                                      |
| <input type="checkbox"/> IS Island                            | <input type="checkbox"/> VN Vietnam   |
| <input type="checkbox"/> JP Japan                             | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien                                     |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia                             | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika                                       |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan                       | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe  |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea |   |
| <input type="checkbox"/> KR Republik Korea                    |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan                        |   |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehten.)



Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 29.09.1999	199 46 591.6	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

\* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedsstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

## Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)  
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-  
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche  
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;  
der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese  
frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde  
beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr)

Aktenzeichen

Staat (oder regionales Amt)

## Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält  
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag : 4  
Beschreibung (ohne  
Sequenzprotokollteil) : 11  
Ansprüche : 5  
Zusammenfassung : 2  
Zeichnungen :  
Sequenzprotokollteil  
der Beschreibung :  
Blattzahl insgesamt : 22

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

- ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
- ☒ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht (2)
- ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
- ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
- ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet: (1)
- ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
- ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
- ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
- ☐ Sonstige (einzeln auführen):

Abbildung der Zeichnungen, die  
mit der Zusammenfassung  
veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die  
internationale Anmeldung  
eingereicht wird:

DE

## Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

29. Sep. 2000

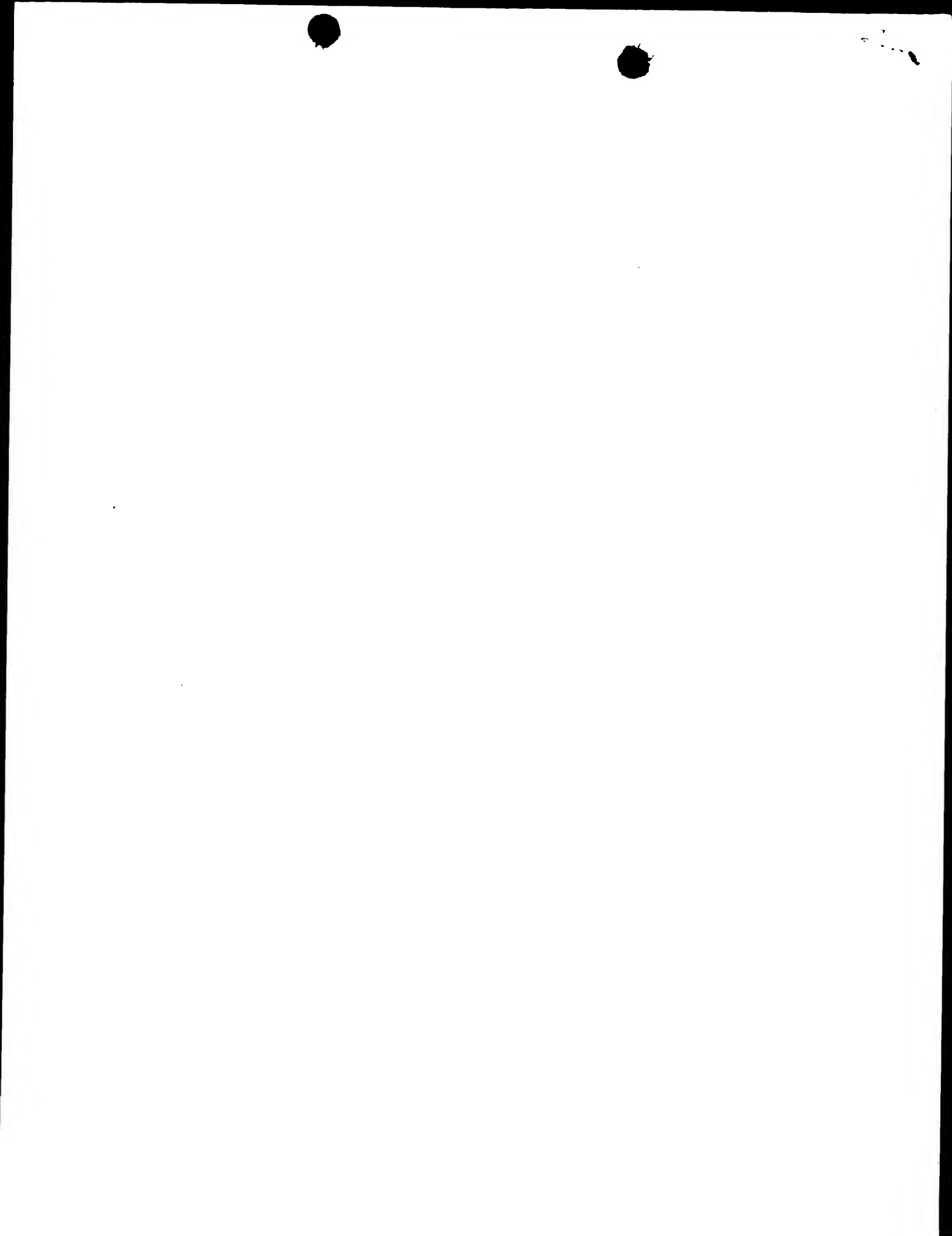
Dr. W. Wsio

Vom Anmeldeamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen:  <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars  
beim Internationalen Büro:



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

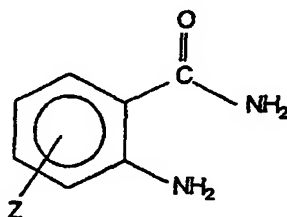
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/23450 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 12/40, 14/12, C04B 24/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09587
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
29. September 2000 (29.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 46 591.6 29. September 1999 (29.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SKW POLYMERS GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLLAND, Uwe [DE/DE]; Sonnenleite 30, 83361 Kienberg (DE). MATZINGER, Martin [DE/DE]; Lindach 33, 83308 Trostberg (DE). PLANK, Johann [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9, 83308 Trostberg (DE).
- (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, 81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SULFONATED CONDENSATION PRODUCTS WHICH ARE STABLE IN STORAGE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: LAGERSTABILE SULFONIERTE KONDENSATIONSPRODUKTE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to sulfonated condensation products which are stable in storage and which are based on aminoplastic formers comprising at least two amino groups or naphthalene and formaldehyde and, optionally comprising organic nitrogen bases which additionally contain, as nitrogenous formulation auxiliary agents, compounds of general formula (I)  $R^1-NH-X-Y-R^2$ , wherein  $R^1$  and  $R^2$ , independent of one another, represent H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$ ;  $X = -CH_2$ , CO, CS;  $Y = S$ , NH,  $-(CH_2)_m-$ ;  $n = 0$  to 9;  $m = 1$  to 4; and/or compounds of general formula (II), wherein  $Z = -OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-CO_2Na^+$ ,  $-CHO$ . According to the invention, the mol ratio of aminoplastic formers: formaldehyde: sulfite: nitrogenous formulation

auxiliary agents equals 1: 1.9 to 6.0: 1.0 to 2.0: 0.01 to 1.5 and/or the mol ratio of naphthalene sulfonic acid: formaldehyde: nitrogenous formulation auxiliary agents equals 1: 0.7 to 3.0: 0.01 to 1.5. The invention also relates to a method for producing these condensation products and to their use, especially as additives for inorganic binding agents and for hydraulically setting dry mixtures that contain these inorganic binding agents. The inventive sulfonated condensation products which are stable in storage are characterized, above all, by having a significantly increased thermal stability.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis Aminoplastbildner mit mindestens zwei Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen, die zusätzlich als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I):  $R^1-NH-X-Y-R^2$ , worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$ ;  $X = -CH_2$ , CO, CS;  $Y = S$ , NH,  $-(CH_2)_m-$ ;  $n = 0$  bis 9;  $m = 1$  bis 4; und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II) worin  $Z = -OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-CO_2Na^+$ ,  $-CHO$ , enthalten und bei denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner: Formaldehyd: Sulfite: stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1: 1,9 bis 6,0; 1,0 bis 2,0; 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von Naphthalinsulfonsäure: Formaldehyd: stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1: 0,7 bis 3,0; 0,01 bis 1,5 beträgt. Beschrieben wird ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung, insbesondere als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die diese anorganischen Bindemittel enthalten. Insgesamt zeichnen sich die erfindungsgemäßen lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte vor allem durch eine signifikant erhöhte thermische Stabilität aus.

WO 01/23450 A1



— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

### Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Es ist hinlänglich bekannt, dass hydraulisch abbindende Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips,  $\text{CaSO}_4$ -Halbhydrate und Anhydrite durch den Zusatz von Dispergiermitteln verflüssigt werden können, wodurch wunschgemäß niedrige Wasser/Bindemittel-Verhältnisse eingestellt werden können.

Klassische Dispergiermittel, die seit über 20 Jahren zum Einsatz kommen, sind Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MSF)-Harze und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd (NSF)-Harze, die in den letzten Jahren kontinuierlich weiterentwickelt wurden, um so den gestiegenen Erwartungen gerecht zu werden.

So beschreibt DE 195 38 821 kostengünstige MFS-Harze mit einem hohen Anteil an Sulfit. Gemäß EP 690 083 wird eine Kostenreduktion durch den teilweisen Ersatz von Melamin durch Harnstoff in einem 2-stufigen Prozeß und unter Zugabe von Co-Reaktanden wie Aminosulfonsäuren, Aminocarbonsäuren und Caprolactam etc. erzielt, wobei dieser Vorteil durch einen Oxidationsschritt des überschüssigen Sulfits allerdings teilweise wieder aufgehoben wird.

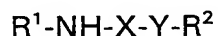
Gängig ist auch die Zugabe von Sulfanilsäure, wie bspw. in DE 44 11 797 oder in DE 196 09 614 offenbart, wobei in diesem Fall die Sulfanilsäure noch durch Polyoxyalkylen-Derivate und/oder Aldehydsäure-Derivate ergänzt wird.

- 2 -

All diesen Kondensationsprodukten ist jedoch als Nachteil gemeinsam, dass bei der Sprühtrocknung von wässrigen Lösungen herkömmlicher Fließmittel die speziell für die Anwendung im  $\text{CaSO}_4$ -Bereich wichtige Frühfestigkeitsentwicklung durch die hohe thermische Belastung bei der Trocknung äußerst negativ beeinflusst wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfit und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd zu entwickeln, die als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Zusatzmittel den genannten Nachteil der thermischen Veränderung nicht zeigen, sondern über einen weiten Temperaturbereich stabil sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch sulfonierte Kondensationsprodukte gelöst, die zusätzlich mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}$

X =  $-\text{CH}_2$ , CO, CS

Y = S, NH,  $-(\text{CH}_2)_m\text{-}$

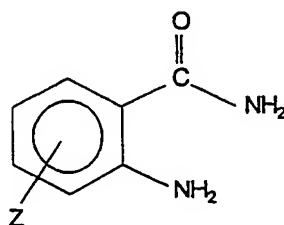
n = 0 bis 9

m = 1 bis 4;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- 3 -



worin

Z = -OCH<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-NH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>M<sup>+</sup>, -CHO,

M = Kation, insbesondere Na

5

enthalten und in denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis  
6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von  
Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
10 Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

15

Entgegen allen Erwartungen wurde bei den lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukten gemäß Erfindung neben der gewünschten  
Temperaturstabilität auch festgestellt, dass die für diese Produktklasse  
bisher typischen und unerwünschten Ausgasungen an Formaldehyd  
und/oder Ammoniak drastisch reduziert waren. Dieser Effekt war in dieser  
Deutlichkeit nicht vorhersehbar.

20

Bzgl. der Komponenten der lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukte sieht die Erfindung als bevorzugte Aminoplastbildner  
Melamin und/oder Harnstoff vor. Diese können gegebenenfalls bis zu 70  
Gew.-% durch Thioharnstoff, Dicyandiamid, ein Guanidin(-Salz) und  
Mischungen daraus ersetzt werden, wobei allerdings Bereiche von 30 bis 50  
Gew.-% zu bevorzugen sind.

25

- 4 -

Ebenfalls Harnstoff, darüberhinaus auch Thioharnstoff, N-Methyl-Harnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Antranilsäureamid sind im Sinne der Erfindung typische organische Formulierungshilfsmittel.

- 5 Das stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel kann gegebenenfalls teilweise in das Kondensat aus Aminoplastbildner, Formaldehyd und Sulfite-Komponente eingebaut oder an dieses angelagert sein.

10 Für bestimmte Anwendungsfälle hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Kondensationsprodukte als wässrige Lösungen einzusetzen, wofür wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% besonders geeignet sind, deren Viskosität bei 95°C zwischen 0,5 und 250 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> liegt. Andererseits können die Kondensationsprodukte auch als trockene Produkte mit einem Restfeuchtegehalt < 5 % (Gew/Gew) eingesetzt  
15 werden.

Neben den lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukten selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch Verfahren zu deren Herstellung, wobei man

20

- a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfite-Komponente im Molverhältnis 1:1,9 bis 6,0:1,0 bis 2,0 in wässriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einer  
25 Temperatur von 40°C bis 90°C und einem pH-Wert zwischen 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfite mehr nachweisbar ist,

30

- b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis 95°C die

- 5 -

Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 95°C eine Viskosität von 1 bis 250 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> aufweist,

5 c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert  $\geq 10,0$  und einer Temperatur von 65 bis 90°C durchführt und

10 d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels zugibt,

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann, mit der Maßgabe, dass die Teilmenge 1 < 100 % und vorzugsweise < 99 % bzw. besonders bevorzugt < 90 % ist.

20 Dieses Verfahren sieht desweiteren die Trocknung der so erhaltenen Kondensationsprodukte auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt < 5 % vor, was vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner erfolgen sollte.

25 Als alternatives Herstellungsverfahren für die beanspruchten Kondensationsprodukte wird vorgeschlagen, sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der oben definierten Formeln (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus zu versetzen und gegebenenfalls auf eine Restfeuchte < 5 % zu trocknen.

- 6 -

- Verwendung finden diese lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte entweder als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, wie z. B. Zement, Kalk, Gips,  $\text{CaSO}_4$ -Halbhydrate und Anhydrite in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel oder aber als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die ihrerseits anorganische Bindemittel enthalten, wobei Mengen zwischen 0,01 und 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel bevorzugt werden.
- 10 Insgesamt stellen die lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte gemäß Erfindung einen deutlichen Fortschritt hinsichtlich der thermischen Stabilität dieser Kondensationsprodukte dar und tragen darüber hinaus den gesteigerten Anforderungen an umweltschonende Produkte Rechnung.
- 15 Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen diese Vorteile der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte.

BeispieleBeispiel 1: (Vergleich, ohne Formulierungshilfsmittel)

5

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen NaOH zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

10

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und dann bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 66,5 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt.

15

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt: 40,7 Gew.-%

Viskosität: 3,40 cSt (20°C)

pH-Wert: 12,0

20

HCHO<sub>frei</sub>: 0,40 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,22 %.

Erfindungsbeispiele: (mit Formulierungshilfsmittel)

25

Beispiel 2:

30

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wässrigen

- 8 -

Natronlauge zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

5 Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid und 37,0 g N-Methylharnstoff sowie 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) und 25,3 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 20,9 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

10 Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	43,8 Gew.-%
Viskosität:	2,89 cSt (20°C)
pH-Wert:	12,1
HCHO <sub>frei</sub> :	0,27 %

15 Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,19 %.

### Beispiel 3:

20

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen wässrigen  
25 Natronlauge zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

30

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; danach wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid, 25,8 g 2-Imidazolidinon sowie 20,1 g Wasser zugegeben und die Lösung mit 14,7 g einer 20 %igen Natronlauge alkalisch gestellt und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt: 43,1 Gew.-%  
Viskosität: 3,10 cSt (20°C)  
pH-Wert: 11,3  
HCHO<sub>frei</sub>: 0,10 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;  
HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,08 %.

Beispiel 4:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 76,1 g Thioharnstoff und 150,6 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 3,9 cSt kondensiert; abschließend wurden 22,2 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt: 41,8 Gew.-%  
Viskosität: 2,53 cSt (20°C)  
pH-Wert: 12,3  
HCHO<sub>frei</sub>: 0,08 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;  
HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,07 %.

### Beispiel 5:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen Natronlauge sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 19,0 g Thioharnstoff und 92,8 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 5,3 cSt kondensiert; abschließend wurden 15,8 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

**Feststoffgehalt: 40,5 Gew.-%**

Viskosität: 2,84 cSt (20°C)

pH-Wert: 12,0

HCHO<sub>frei</sub>: 0,10 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;

HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,11 %.

Im Folgenden wurden die Eigenschaften der Harz-haltigen Lösungen und der daraus jeweils hergestellten Pulver in einer  $\alpha$ -Halbhydrat-Umgebung gegenübergestellt:

Grundrezeptur:	50,0 g	$\alpha$ -Halbhydrat
	16,0 g	Wasser
	0,180 g	des jeweiligen Aminoplastharzes (als Feststoff gerechnet)



## Durchführung:

Die verflüssigten Gipsschlämmen wurden aus dem Anrührbecher in einem einzigen Durchgang auf eine Glasplatte gegossen; nach Bestimmung des Fließmaßes (FM) wurde mit der Vicat-Nadel ca. 1 cm vom Rand des Gipskuchens entfernt der Verlauf des Ansteifens gemessen.

## Ergebnisse:

Beispiele	als Lösung		als Pulver		$\Delta t_{\text{Ansteifen}}[\text{min}]$
	FM[cm]	Ansteifen [min]	FM[cm]	Ansteifen [min]	
1 (Vergleich)	10,2	35	10,6	43	8
2	8,8	33	8,7	35	2
3	9,9	41	9,3	41	0
4	9,5	35	9,6	33	-2
5	9,8	35	9,9	33	-2

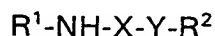
Man erkennt, dass bei den Erfindungsbeispielen 2 bis 4 das Ansteifen der Gips-Masse auch nach der Sprühtrocknung der Lösung zum Pulver im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt, wohingegen Beispiel 1 (Vergleich) ohne erfindungsgemäßen Zusatz eines Formulierungshilfsmittels eine deutlich verlängerte Ansteifzeit zeigt.

Das gleiche signifikante Ergebnis ergibt sich bzgl. der Veränderung der  $\text{HCOH}_{\text{frei}}$ -Werte nach der Trocknung (s. o. Beispiel 1 bis 5). Bei Beispiel 1 (Vergleich) findet ein relativ starker Abbau des nicht abreagierten Formaldehyds statt, wobei die Harze der Erfindungsbeispiele 2 bis 4 eine hervorragende thermische Stabilität bei der Trocknung aufweisen.

- 12 -

## Ansprüche

1. Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines  
 5 Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfit  
 und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd und ggf.  
 organischen Stickstoffbasen,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
 dass sie mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel  
 10 ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

15  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-$   
 $CH_2-$

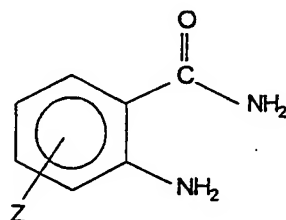
$X = -CH_2, CO, CS$

$Y = S, NH, -(CH_2)_m-$

$n = 0$  bis 9

$m = 1$  bis 4;

20 und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

$Z = -OCH_3, -SO_3H, -SO_3^+M^+, -NO_2, -NH_2, -NH-NH_2, -CO_2^{+M},$   
 $-CHO,$

25  $M = \text{Kation}$

- 13 -

enthalten und dass das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 :  
1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis  
von Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie als Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff enthalten.
3. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 und 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie als Formulierungshilfsmittel Harnstoff, Thioharnstoff,  
N-Methylharnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Anthranilsäureamid  
enthalten.
4. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Aminoplastbildner bis zu 70 Gew.-% an Thioharnstoff,  
Dicyandiamid, einem Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus enthält.
5. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60  
Gew.-% vorliegen.
6. Kondensationsprodukte nach Anspruch 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Viskosität der wässrigen Lösung bei 95°C zwischen 0,5 und  
250 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> liegt.

- 14 -

7. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie auf einen Restfeuchtegehalt  $< 5 \%$  getrocknet sind.

- 5 8. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach einem  
der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man

- 10 a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfit-  
Komponente im Molverhältnis 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 in  
wässriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der  
gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einer  
Temperatur von  $40^{\circ}\text{C}$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  und einem pH-Wert zwischen  
15 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfit mehr nachweisbar  
ist,

- b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des  
Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und  
20 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis  $95^{\circ}\text{C}$  die  
Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt  
bei  $95^{\circ}\text{C}$  eine Viskosität von 1 bis  $250 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aufweist,

- c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert  
25 von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische  
Nachbehandlung bei einem pH-Wert  $\geq 10,0$  und einer  
Temperatur von 65 bis  $90^{\circ}\text{C}$  durchführt und

- d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des  
30 Formulierungshilfsmittels zugibt,

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann, mit der Maßgabe, dass die Teilmenge 1 < 100 % ist.

- 5
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationsprodukte durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt < 5 % getrocknet werden.
- 10
10. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet,**
- 15
- dass man sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus versetzt und auf eine Restfeuchte < 5 % trocknet.
- 20
11. Verwendung der Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.
- 25
12. Verwendung der Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die anorganische Bindemittel enthalten, in einer
- 30

- 16 -

Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09587

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G12/40 C08G14/12 C04B24/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 893 901 A (NOPCO CHEMICAL COMPANY) 18 April 1962 (1962-04-18) page 2, line 65 - line 82; claims; examples	1-10
X	EP 0 690 083 A (METS HOLDING BV) 3 January 1996 (1996-01-03) claims; examples	1-12
X	WO 96 34027 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD ;SUGIYAMA TAKAICHI (JP); KANEKO MICHIE (JP) 31 October 1996 (1996-10-31) page 8, line 1 -page 9, line 20; claims; examples	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09587

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 238 930 A (BAYER AG) 30 September 1987 (1987-09-30) page 6, line 11 -page 7, line 31; claims; examples	1-12
X	GB 595 366 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY) 3 December 1947 (1947-12-03) page 1, line 52 - line 91; claims page 3, line 95 - line 112	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-241149 XP002158452 & CN 1 088 592 A (UNIV HUANAN SCI & ENG), 29 June 1994 (1994-06-29) abstract	1-12
A	DE 21 59 737 A (BASF AG) 7 June 1973 (1973-06-07) claims	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 06 305797 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 893901	A	NONE	
EP 0690083	A	03-01-1996	NL 9401079 A 01-02-1996 AT 198075 T 15-12-2000 DE 69519603 D 18-01-2001
WO 9634027	A	31-10-1996	AU 696723 B 17-09-1998 AU 5346196 A 18-11-1996 CA 2218362 A 31-10-1996 CN 1183108 A 27-05-1998 DE 69609177 D 10-08-2000 DE 69609177 T 14-12-2000 EP 0822949 A 11-02-1998 ES 2149461 T 01-11-2000 JP 9012659 A 14-01-1997 US 5989391 A 23-11-1999 JP 9041290 A 10-02-1997
EP 0238930	A	30-09-1987	DE 3609802 A 24-09-1987 AT 47405 T 15-11-1989 DE 3760809 D 23-11-1989
GB 595366	A		DE 968737 C
CN 1088592	A	29-06-1994	NONE
DE 2159737	A	07-06-1973	FR 2162167 A 13-07-1973 GB 1406465 A 17-09-1975 JP 48065293 A 08-09-1973 NL 7216064 A 05-06-1973 US 3830782 A 20-08-1974
JP 06305797	A	01-11-1994	NONE



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09587

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G12/40 C08G14/12 C04B24/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 893 901 A (NOPCO CHEMICAL COMPANY) 18. April 1962 (1962-04-18) Seite 2, Zeile 65 - Zeile 82; Ansprüche; Beispiele	1-10
X	EP 0 690 083 A (METS HOLDING BV) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Ansprüche; Beispiele	1-12
X	WO 96 34027 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD ;SUGIYAMA TAKAICHI (JP); KANEKO MICHIE (JP) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 8, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele	1-10
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09587

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 238 930 A (BAYER AG) 30. September 1987 (1987-09-30) Seite 6, Zeile 11 -Seite 7, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele ----	1-12
X	GB 595 366 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY) 3. Dezember 1947 (1947-12-03) Seite 1, Zeile 52 - Zeile 91; Ansprüche Seite 3, Zeile 95 - Zeile 112 ----	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-241149 XP002158452 & CN 1 088 592 A (UNIV HUANAN SCI & ENG), 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung ----	1-12
A	DE 21 59 737 A (BASF AG) 7. Juni 1973 (1973-06-07) Ansprüche ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 06 305797 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 893901 A		KEINE	
EP 0690083 A	03-01-1996	NL 9401079 A AT 198075 T DE 69519603 D	01-02-1996 15-12-2000 18-01-2001
WO 9634027 A	31-10-1996	AU 696723 B AU 5346196 A CA 2218362 A CN 1183108 A DE 69609177 D DE 69609177 T EP 0822949 A ES 2149461 T JP 9012659 A US 5989391 A JP 9041290 A	17-09-1998 18-11-1996 31-10-1996 27-05-1998 10-08-2000 14-12-2000 11-02-1998 01-11-2000 14-01-1997 23-11-1999 10-02-1997
EP 0238930 A	30-09-1987	DE 3609802 A AT 47405 T DE 3760809 D	24-09-1987 15-11-1989 23-11-1989
GB 595366 A		DE 968737 C	
CN 1088592 A	29-06-1994	KEINE	
DE 2159737 A	07-06-1973	FR 2162167 A GB 1406465 A JP 48065293 A NL 7216064 A US 3830782 A	13-07-1973 17-09-1975 08-09-1973 05-06-1973 20-08-1974
JP 06305797 A	01-11-1994	KEINE	



WO 01/23450 A1



— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.





## Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

### Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

10

Es ist hinlänglich bekannt, dass hydraulisch abbindende Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips,  $\text{CaSO}_4$ -Halbhydrate und Anhydrite durch den Zusatz von Dispergiermitteln verflüssigt werden können, wodurch wunschgemäß niedrige Wasser/Bindemittel-Verhältnisse eingestellt werden können. Klassische Dispergiermittel, die seit über 20 Jahren zum Einsatz kommen, sind Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MSF)-Harze und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd (NSF)-Harze, die in den letzten Jahren kontinuierlich weiterentwickelt wurden, um so den gestiegenen Erwartungen gerecht zu werden.

20

So beschreibt DE 195 38 821 kostengünstige MFS-Harze mit einem hohen Anteil an Sulfit. Gemäß EP 690 083 wird eine Kostenreduktion durch den teilweisen Ersatz von Melamin durch Harnstoff in einem 2-stufigen Prozeß und unter Zugabe von Co-Reaktanden wie Aminosulfonsäuren, Aminocarbonsäuren und Caprolactam etc. erzielt, wobei dieser Vorteil durch einen Oxidationsschritt des überschüssigen Sulfits allerdings teilweise wieder aufgehoben wird.

25

Gängig ist auch die Zugabe von Sulfanilsäure, wie bspw. in DE 44 11 797 oder in DE 196 09 614 offenbart, wobei in diesem Fall die Sulfanilsäure noch durch Polyoxyalkylen-Derivate und/oder Aldehydsäure-Derivate ergänzt wird.

30

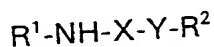


- 2 -

All diesen Kondensationsprodukten ist jedoch als Nachteil gemeinsam, dass bei der Sprühtrocknung von wässrigen Lösungen herkömmlicher Fließmittel die speziell für die Anwendung im  $\text{CaSO}_4$ -Bereich wichtige Frühfestigkeitsentwicklung durch die hohe thermische Belastung bei der Trocknung äußerst negativ beeinflusst wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfit und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd zu entwickeln, die als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Zusatzmittel den genannten Nachteil der thermischen Veränderung nicht zeigen, sondern über einen weiten Temperaturbereich stabil sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch sulfonierte Kondensationsprodukte gelöst, die zusätzlich mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



20

worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2$

X =  $-\text{CH}_2$ , CO, CS

25 Y = S, NH,  $-(\text{CH}_2)_m$

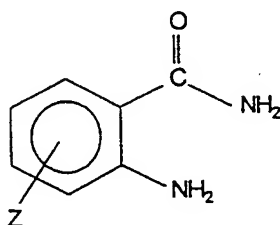
n = 0 bis 9

m = 1 bis 4;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- 3 -



worin

Z = -OCH<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-NH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -CHO,

M = Kation, insbesondere Na

5

enthalten und in denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis  
6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von  
Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
10 Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

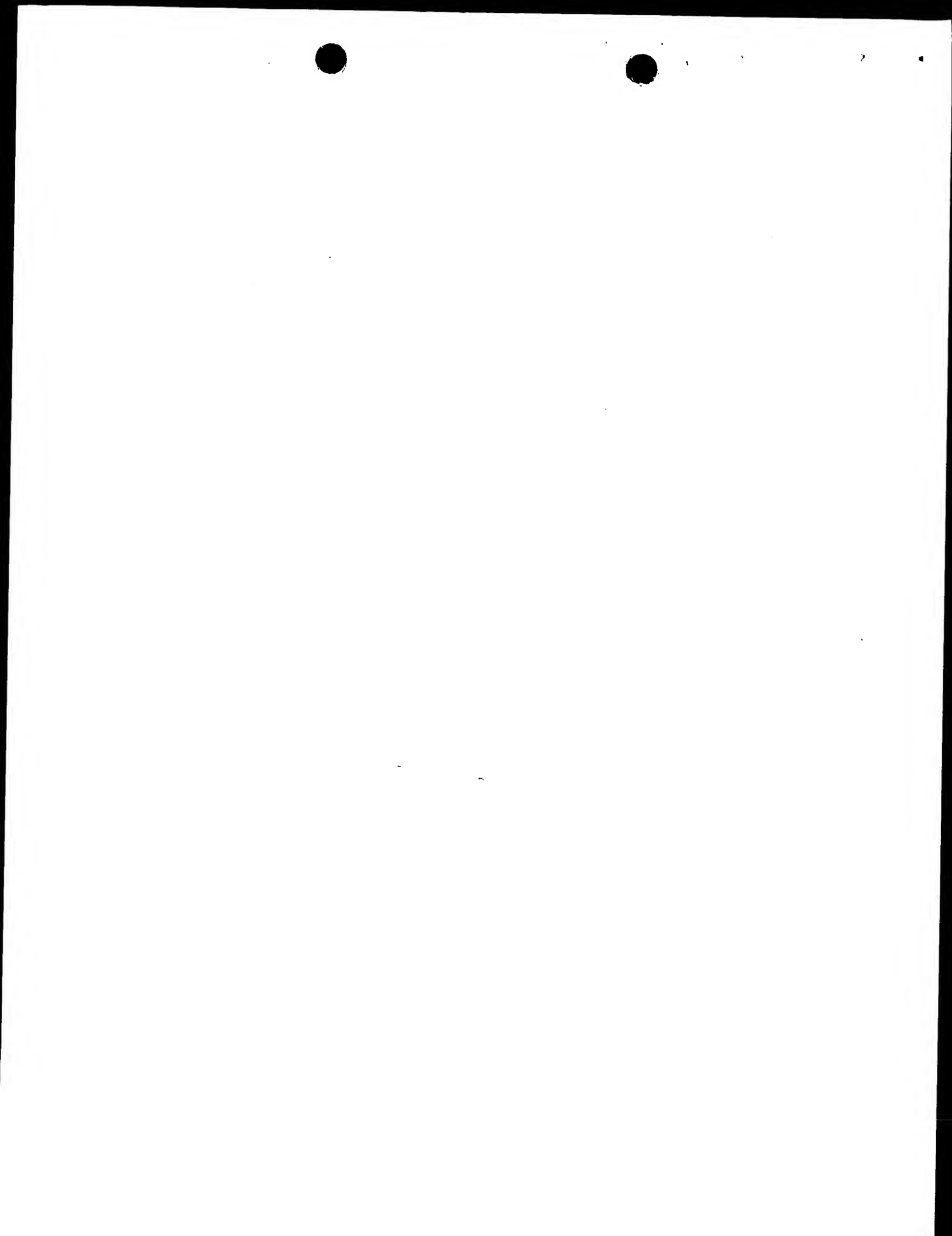
15

Entgegen allen Erwartungen wurde bei den lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukten gemäß Erfindung neben der gewünschten  
Temperaturstabilität auch festgestellt, dass die für diese Produktklasse  
bisher typischen und unerwünschten Ausgasungen an Formaldehyd  
und/oder Ammoniak drastisch reduziert waren. Dieser Effekt war in dieser  
Deutlichkeit nicht vorhersehbar.

20

Bzgl. der Komponenten der lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukte sieht die Erfindung als bevorzugte Aminoplastbildner  
Melamin und/oder Harnstoff vor. Diese können gegebenenfalls bis zu 70  
Gew.-% durch Thioharnstoff, Dicyandiamid, ein Guanidin(-Salz) und  
Mischungen daraus ersetzt werden, wobei allerdings Bereiche von 30 bis 50  
Gew.-% zu bevorzugen sind.

25



- 4 -

Ebenfalls Harnstoff, darüberhinaus auch Thioharnstoff, N-Methyl-Harnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Antranilsäureamid sind im Sinne der Erfindung typische organische Formulierungshilfsmittel.

- 5 Das stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel kann gegebenenfalls teilweise in das Kondensat aus Aminoplastbildner, Formaldehyd und Sulfite-Komponente eingebaut oder an dieses angelagert sein.

10 Für bestimmte Anwendungsfälle hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Kondensationsprodukte als wässrige Lösungen einzusetzen, wofür wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% besonders geeignet sind, deren Viskosität bei 95°C zwischen 0,5 und 250 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> liegt. Andererseits können die Kondensationsprodukte auch als trockene Produkte mit einem Restfeuchtegehalt < 5 % (Gew/Gew) eingesetzt  
15 werden.

Neben den lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukten selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch Verfahren zu deren Herstellung, wobei man

20

- a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfite-Komponente im Molverhältnis 1:1,9 bis 6,0:1,0 bis 2,0 in wässriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einer Temperatur von 40°C bis 90°C und einem pH-Wert zwischen  
25 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfite mehr nachweisbar ist,

- b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und  
30 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis 95°C die



100

100

100



- 5 -

Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 95°C eine Viskosität von 1 bis 250 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> aufweist,

5 c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert  $\geq 10,0$  und einer Temperatur von 65 bis 90°C durchführt und

10 d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels zugibt,

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann, mit der Maßgabe, dass 15 die Teilmenge 1  $< 100\%$  und vorzugsweise  $< 99\%$  bzw. besonders bevorzugt  $< 90\%$  ist.

20 Dieses Verfahren sieht desweiteren die Trocknung der so erhaltenen Kondensationsprodukte auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt  $< 5\%$  vor, was vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner erfolgen sollte.

25 Als alternatives Herstellungsverfahren für die beanspruchten Kondensationsprodukte wird vorgeschlagen, sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der oben 30 definierten Formeln (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus zu versetzen und gegebenenfalls auf eine Restfeuchte  $< 5\%$  zu trocknen.

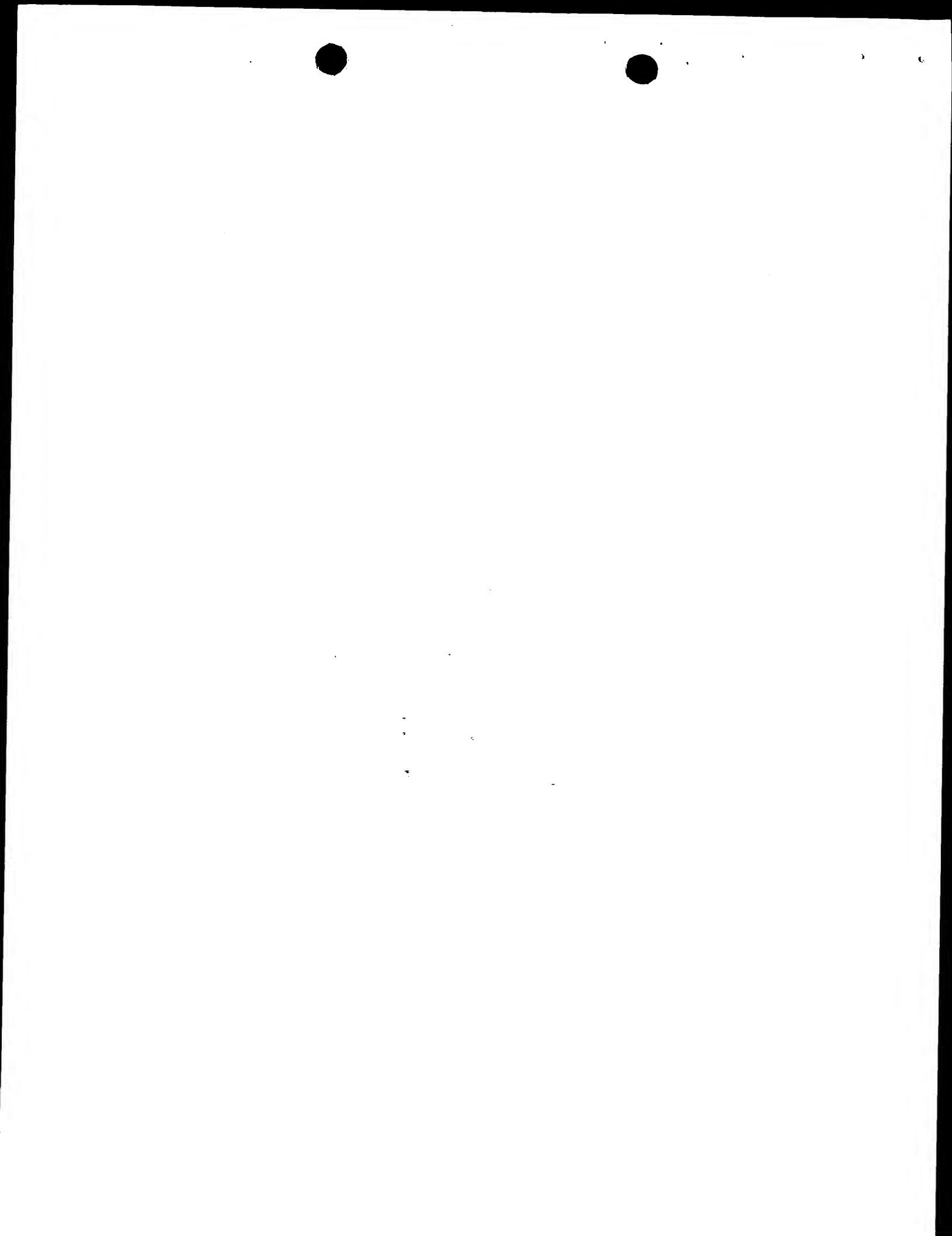


- 6 -

Verwendung finden diese lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte entweder als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, wie z. B. Zement, Kalk, Gips,  $\text{CaSO}_4$ -Halbhydrate und Anhydrite in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel oder aber als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die ihrerseits anorganische Bindemittel enthalten, wobei Mengen zwischen 0,01 und 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel bevorzugt werden.

10 Insgesamt stellen die lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte gemäß Erfindung einen deutlichen Fortschritt hinsichtlich der thermischen Stabilität dieser Kondensationsprodukte dar und tragen darüber hinaus den gesteigerten Anforderungen an umweltschonende Produkte Rechnung.

15 Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen diese Vorteile der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte.



BeispieleBeispiel 1: (Vergleich, ohne Formulierungshilfsmittel)

5

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen NaOH zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

10

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und dann bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 66,5 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt.

15

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	40,7 Gew.-%
Viskosität:	3,40 cSt (20°C)
pH-Wert:	12,0
HCHO <sub>frei</sub> :	0,40 %

20

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,22 %.

Erfindungsbeispiele: (mit Formulierungshilfsmittel)

25

Beispiel 2:

30

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wässrigen



Natronlauge zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid und 37,0 g N-Methylharnstoff sowie 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) und 25,3 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 20,9 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	43,8 Gew.-%
Viskosität:	2,89 cSt (20°C)
pH-Wert:	12,1
HCHO <sub>frei</sub> :	0,27 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,19 %.

### Beispiel 3:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; danach wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid, 25,8 g 2-Imidazolidinon sowie 20,1 g Wasser zugegeben und die Lösung mit 14,7 g einer 20 %igen Natronlauge alkalisch gestellt und auf RT abgekühlt.





- 9 -

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt: 43,1 Gew.-%  
Viskosität: 3,10 cSt (20°C)  
pH-Wert: 11,3  
HCHO<sub>frei</sub>: 0,10 %

5

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;  
HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,08 %.

10 Beispiel 4:

15

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 76,1 g Thioharnstoff und 150,6 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

20

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 3,9 cSt kondensiert; abschließend wurden 22,2 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

25

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt: 41,8 Gew.-%  
Viskosität: 2,53 cSt (20°C)  
pH-Wert: 12,3  
HCHO<sub>frei</sub>: 0,08 %

30

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;  
HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,07 %.



- 10 -

Beispiel 5:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wässrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30°C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen Natronlauge sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 19,0 g Thioharnstoff und 92,8 g Wasser zugegeben und bei 80°C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %ig) zugegeben und bei 80°C bis zu einer Viskosität von 5,3 cSt kondensiert; abschließend wurden 15,8 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	40,5 Gew.-%
Viskosität:	2,84 cSt (20°C)
pH-Wert:	12,0
HCHO <sub>frei</sub> :	0,10 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet;

HCHO<sub>frei</sub>-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,11 %.

Im Folgenden wurden die Eigenschaften der Harz-haltigen Lösungen und der daraus jeweils hergestellten Pulver in einer  $\alpha$ -Halbhydrat-Umgebung gegenübergestellt:

Grundrezeptur:	50,0 g	$\alpha$ -Halbhydrat
	16,0 g	Wasser
	0,180 g	des jeweiligen
		Aminoplastharzes
		(als Feststoff gerechnet)



## Durchführung:

Die verflüssigten Gipsschlämmen wurden aus dem Anrührbecher in einem einzigen Durchgang auf eine Glasplatte gegossen; nach Bestimmung des Fließmaßes (FM) wurde mit der Vicat-Nadel ca. 1 cm vom Rand des Gipskuchens entfernt der Verlauf des Ansteifens gemessen.

## Ergebnisse:

Beispiele	als Lösung		als Pulver		$\Delta t_{\text{Ansteifen}}[\text{min}]$
	FM[cm]	Ansteifen [min]	FM[cm]	Ansteifen [min]	
1 (Vergleich)	10,2	35	10,6	43	8
2	8,8	33	8,7	35	2
3	9,9	41	9,3	41	0
4	9,5	35	9,6	33	-2
5	9,8	35	9,9	33	-2

Man erkennt, dass bei den Erfindungsbeispielen 2 bis 4 das Ansteifen der Gips-Masse auch nach der Sprühtrocknung der Lösung zum Pulver im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt, wohingegen Beispiel 1 (Vergleich) ohne erfindungsgemäßen Zusatz eines Formulierungshilfsmittels eine deutlich verlängerte Ansteifzeit zeigt.

Das gleiche signifikante Ergebnis ergibt sich bzgl. der Veränderung der  $\text{HCOH}_{\text{frei}}$ -Werte nach der Trocknung (s. o. Beispiel 1 bis 5). Bei Beispiel 1 (Vergleich) findet ein relativ starker Abbau des nicht abreagierten Formaldehyds statt, wobei die Harze der Erfindungsbeispiele 2 bis 4 eine hervorragende thermische Stabilität bei der Trocknung aufweisen.



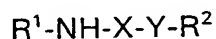
- 12 -

## Ansprüche

1. Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfid und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen,

**dadurch gekennzeichnet,**

dass sie mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$

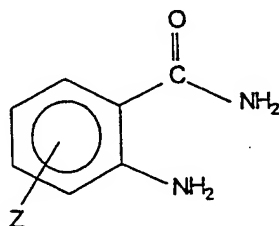
$X = -CH_2, CO, CS$

$Y = S, NH, -(CH_2)_m-$

$n = 0 \text{ bis } 9$

$m = 1 \text{ bis } 4;$

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

$Z = -OCH_3, -SO_3H, -SO_3^+M^+, -NO_2, -NH_2, -NH-NH_2, -CO_2^{-M+}, -CHO,$

$M = \text{Kation}$





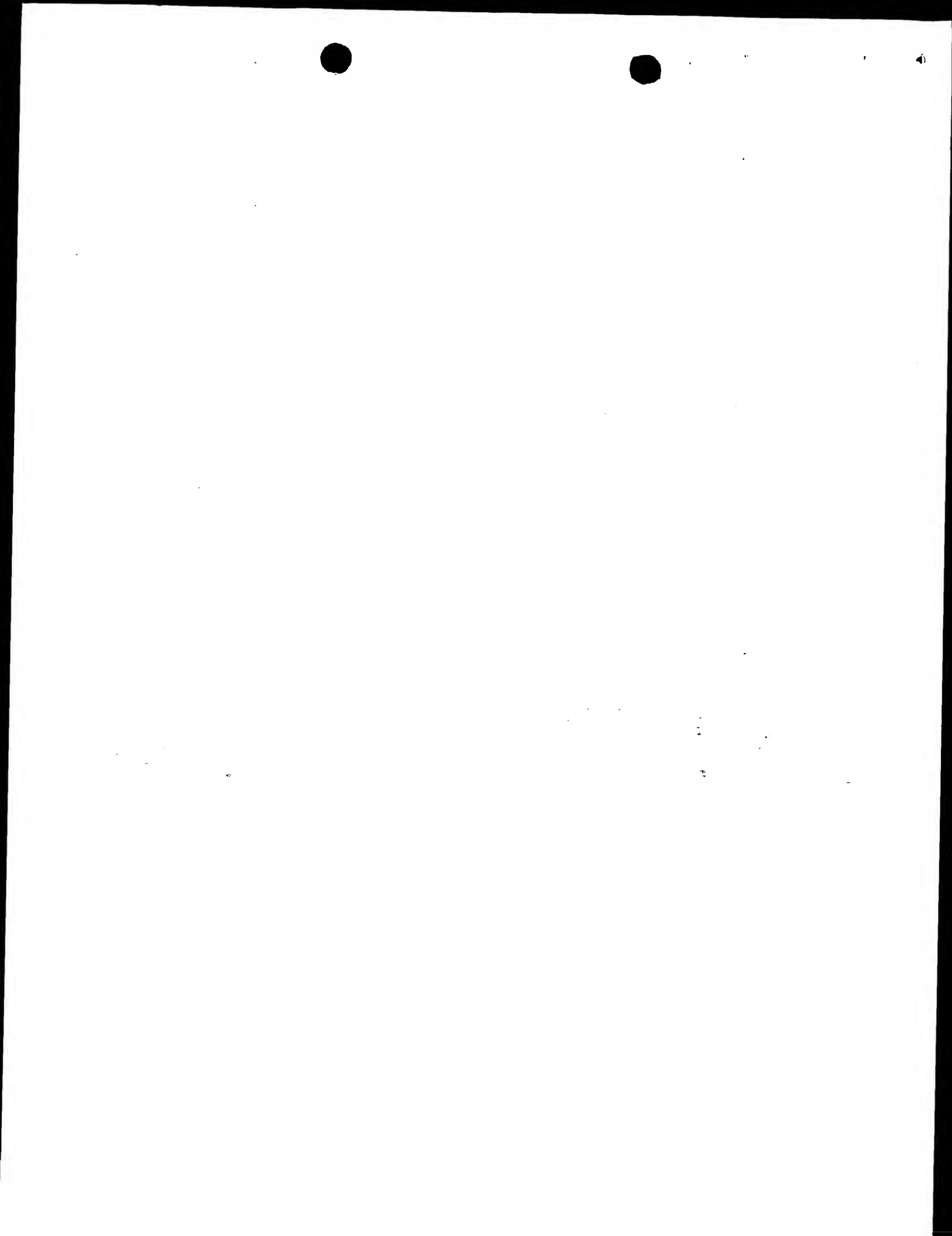
- 13 -

enthalten und dass das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 :  
1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis  
von Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie als Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff enthalten.
3. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie als Formulierungshilfsmittel Harnstoff, Thioharnstoff,  
N-Methylharnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Anthranilsäureamid  
enthalten.
4. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Aminoplastbildner bis zu 70 Gew.-% an Thioharnstoff,  
Dicyandiamid, einem Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus enthält.
5. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60  
Gew.-% vorliegen.
6. Kondensationsprodukte nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Viskosität der wässrigen Lösung bei 95°C zwischen 0,5 und  
250 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> liegt.



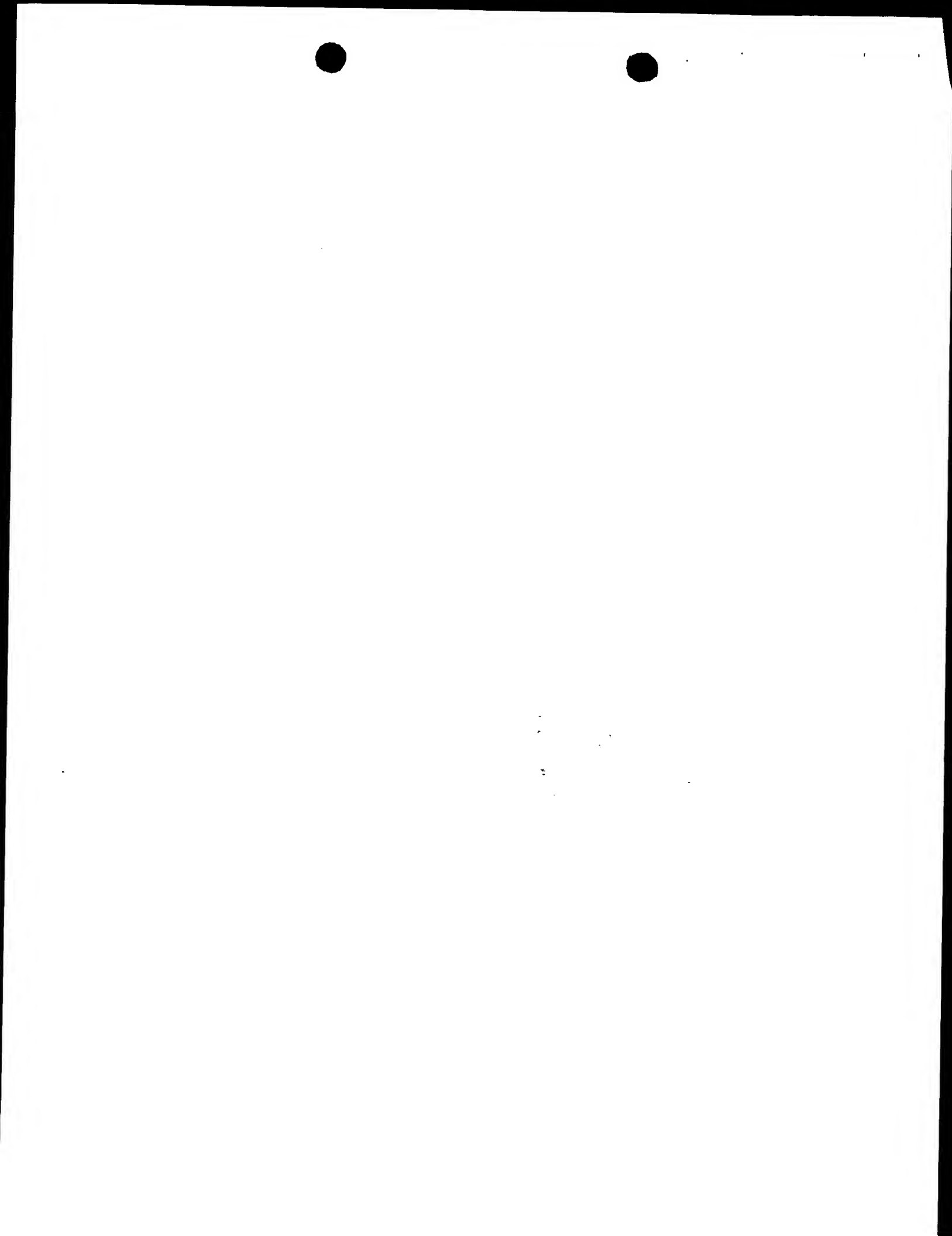
7. Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie auf einen Restfeuchtegehalt  $< 5 \%$  getrocknet sind.
- 5 8. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach einem  
der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man
- 10 a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfit-  
Komponente im Molverhältnis 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 in  
wässriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der  
gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einer  
Temperatur von  $40^{\circ}\text{C}$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  und einem pH-Wert zwischen  
15 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfit mehr nachweisbar  
ist,
- b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des  
Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und  
20 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis  $95^{\circ}\text{C}$  die  
Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt  
bei  $95^{\circ}\text{C}$  eine Viskosität von 1 bis  $250 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aufweist,
- c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert  
25 von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische  
Nachbehandlung bei einem pH-Wert  $\geq 10,0$  und einer  
Temperatur von 65 bis  $90^{\circ}\text{C}$  durchführt und
- d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des  
30 Formulierungshilfsmittels zugibt,



- 15 -

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann, mit der Maßgabe, dass die Teilmenge 1 < 100 % ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationsprodukte durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt < 5 % getrocknet werden.
10. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus versetzt und auf eine Restfeuchte < 5 % trocknet.
11. Verwendung der Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.
12. Verwendung der Kondensationsprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die anorganische Bindemittel enthalten, in einer



- 16 -

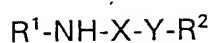
Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.





### Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte  
5 Kondensationsprodukte auf Basis Aminoplastbildner mit mindestens zwei  
Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen  
Stickstoffbasen, die zusätzlich als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel  
Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$

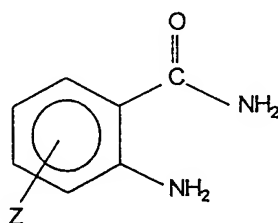
X =  $-CH_2$ , CO, CS

Y = S, NH,  $-(CH_2)_m-$

15 n = 0 bis 9

m = 1 bis 4;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

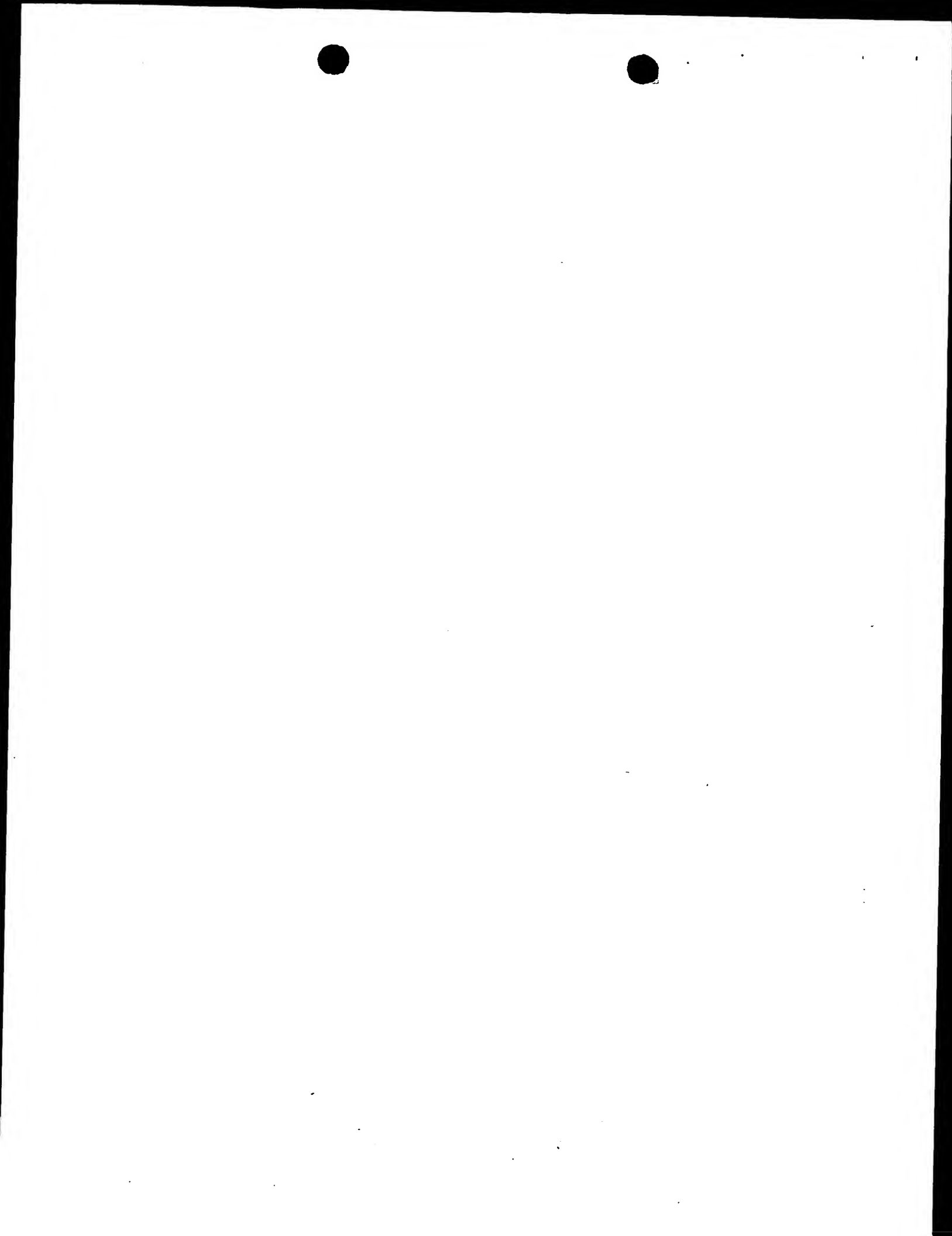
25 Z =  $-OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^-Na^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-CO_2^-Na^+$ ,  
 $-CHO$ ,

enthalten und bei denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis  
6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von  
30 Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt. Beschrieben  
wird ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte



sowie deren Verwendung, insbesondere als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die diese anorganischen Bindemittel enthalten. Insgesamt zeichnen sich die erfindungsgemäßen lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte vor  
5 allem durch eine signifikant erhöhte thermische Stabilität aus.

ei/ANM/23208PWO 22.09.2000



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09587

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G12/40 C08G14/12 C04B24/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 893 901 A (NOPCO CHEMICAL COMPANY) 18 April 1962 (1962-04-18) page 2, line 65 - line 82; claims; examples	1-10
X	EP 0 690 083 A (METS HOLDING BV) 3 January 1996 (1996-01-03) claims; examples	1-12
X	WO 96 34027 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD ;SUGIYAMA TAKAICHI (JP); KANEKO MICHIE (JP) 31 October 1996 (1996-10-31) page 8, line 1 -page 9, line 20; claims; examples	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09587

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 238 930 A (BAYER AG) 30 September 1987 (1987-09-30) page 6, line 11 -page 7, line 31; claims; examples ---	1-12
X	GB 595 366 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY) 3 December 1947 (1947-12-03) page 1, line 52 - line 91; claims page 3, line 95 - line 112 ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-241149 XP002158452 & CN 1 088 592 A (UNIV HUANAN SCI & ENG), 29 June 1994 (1994-06-29) abstract ---	1-12
A	DE 21 59 737 A (BASF AG) 7 June 1973 (1973-06-07) claims ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 06 305797 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract -----	1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 893901	A	NONE	
EP 0690083	A	03-01-1996	NL 9401079 A 01-02-1996 AT 198075 T 15-12-2000 DE 69519603 D 18-01-2001
WO 9634027	A	31-10-1996	AU 696723 B 17-09-1998 AU 5346196 A 18-11-1996 CA 2218362 A 31-10-1996 CN 1183108 A 27-05-1998 DE 69609177 D 10-08-2000 DE 69609177 T 14-12-2000 EP 0822949 A 11-02-1998 ES 2149461 T 01-11-2000 JP 9012659 A 14-01-1997 US 5989391 A 23-11-1999 JP 9041290 A 10-02-1997
EP 0238930	A	30-09-1987	DE 3609802 A 24-09-1987 AT 47405 T 15-11-1989 DE 3760809 D 23-11-1989
GB 595366	A		DE 968737 C
CN 1088592	A	29-06-1994	NONE
DE 2159737	A	07-06-1973	FR 2162167 A 13-07-1973 GB 1406465 A 17-09-1975 JP 48065293 A 08-09-1973 NL 7216064 A 05-06-1973 US 3830782 A 20-08-1974
JP 06305797	A	01-11-1994	NONE



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09587

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G12/40 C08G14/12 C04B24/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 893 901 A (NOPCO CHEMICAL COMPANY) 18. April 1962 (1962-04-18) Seite 2, Zeile 65 - Zeile 82; Ansprüche; Beispiele	1-10
X	EP 0 690 083 A (METS HOLDING BV) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Ansprüche; Beispiele	1-12
X	WO 96 34027 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD ;SUGIYAMA TAKAICHI (JP); KANEKO MICHIE (JP) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 8, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele	1-10
	---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2001

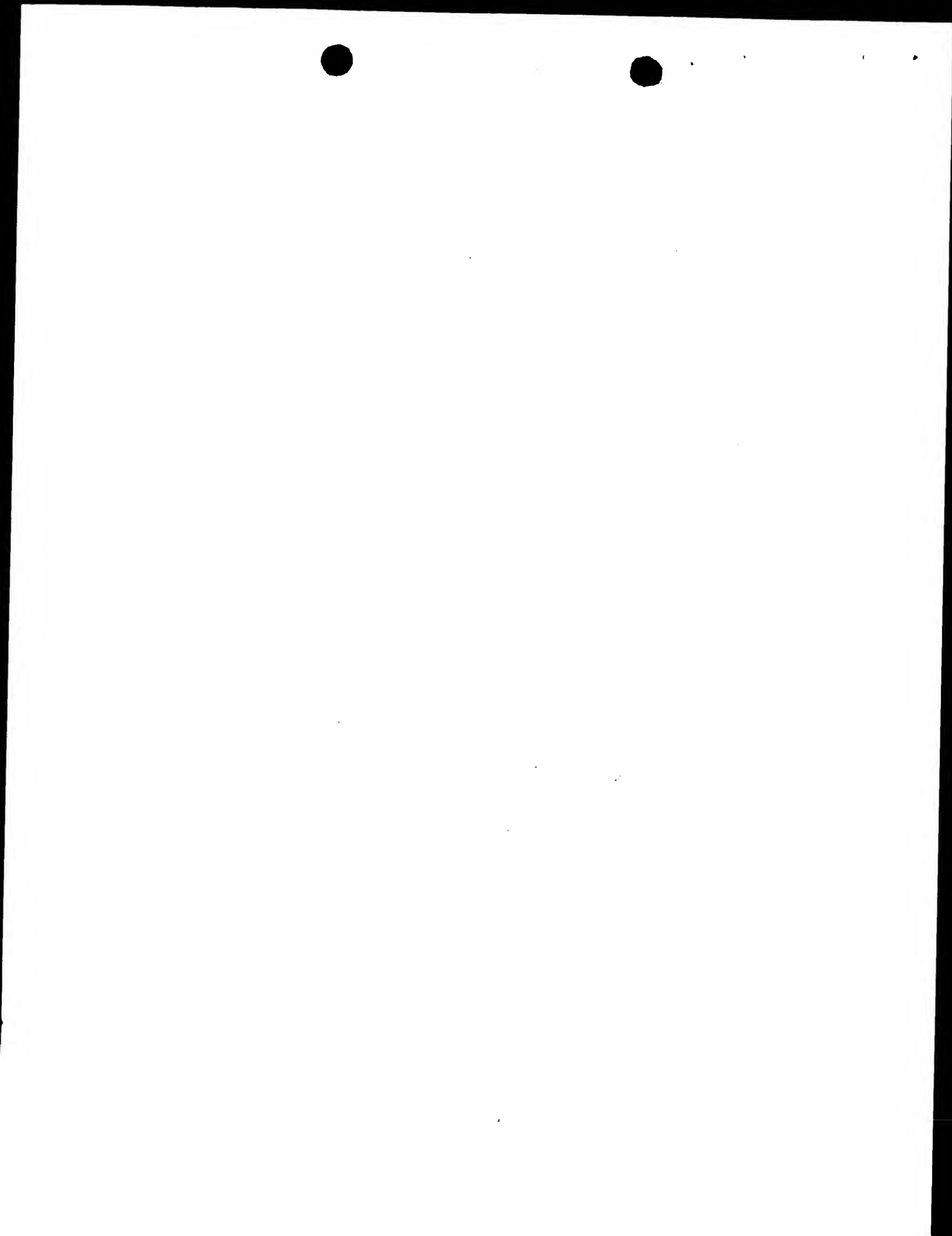
Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 238 930 A (BAYER AG) 30. September 1987 (1987-09-30) Seite 6, Zeile 11 -Seite 7, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele ---	1-12
X	GB 595 366 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY) 3. Dezember 1947 (1947-12-03) Seite 1, Zeile 52 - Zeile 91; Ansprüche Seite 3, Zeile 95 - Zeile 112 ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1995-241149 XP002158452 & CN 1 088 592 A (UNIV HUANAN SCI & ENG), 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung ---	1-12
A	DE 21 59 737 A (BASF AG) 7. Juni 1973 (1973-06-07) Ansprüche ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 06 305797 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung -----	1



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 893901	A	KEINE	
EP 0690083	A	03-01-1996	
		NL 9401079 A	01-02-1996
		AT 198075 T	15-12-2000
		DE 69519603 D	18-01-2001
WO 9634027	A	31-10-1996	
		AU 696723 B	17-09-1998
		AU 5346196 A	18-11-1996
		CA 2218362 A	31-10-1996
		CN 1183108 A	27-05-1998
		DE 69609177 D	10-08-2000
		DE 69609177 T	14-12-2000
		EP 0822949 A	11-02-1998
		ES 2149461 T	01-11-2000
		JP 9012659 A	14-01-1997
		US 5989391 A	23-11-1999
		JP 9041290 A	10-02-1997
EP 0238930	A	30-09-1987	
		DE 3609802 A	24-09-1987
		AT 47405 T	15-11-1989
		DE 3760809 D	23-11-1989
GB 595366	A	DE 968737 C	
CN 1088592	A	29-06-1994	
DE 2159737	A	07-06-1973	
		FR 2162167 A	13-07-1973
		GB 1406465 A	17-09-1975
		JP 48065293 A	08-09-1973
		NL 7216064 A	05-06-1973
		US 3830782 A	20-08-1974
JP 06305797	A	01-11-1994	
		KEINE	





101088712  
Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference 23208P WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09587	International filing date (day/month/year) 29 September 2000 (29.09.00)	Priority date (day/month/year) 29 September 1999 (29.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 12/40,		
Applicant SKW POLYMERS GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
SEP 10 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 16 March 2001 (16.03.01)	Date of completion of this report 21 January 2002 (21.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09587

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1,4 - 11, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 2,3, filed with the letter of 14 December 2001 (14.12.2001),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 2 - 12, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1, filed with the letter of 14 December 2001 (14.12.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09587

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

This International Preliminary Examination Report takes into consideration the letter from the applicant dated 14 December 2001 and, in the light of said letter, replaces the previously submitted report.

The claims as now formulated contain clarifications in respect of the objections relating to lack of clarity set out in paragraphs 3.1 to 3.3 of the original report, but otherwise correspond to the claims originally submitted.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09587

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### Novelty and inventive step

The subject matter of Claim 1 relates to sulphonated condensation products based on aminoplastic formers with two amino groups, formaldehyde and sulphide and/or naphthalene sulphonic acid as well as formulation aids (I) and/or (II).

The main argument advanced by the applicant in support of novelty is that, contrary to EP-A-0 238 930 (D1), EP-A-0 690 083 (D2) and WO-A 96/34027 (D3), the formulation aids (I) and (II) are present in an **unreacted** form. This line of argument is not tenable for the following reasons:

1. The present Claim 1 is so broadly formulated that it covers proportions of formulation aid down to 1% relative to the aminoplastic formers or the naphthalene sulphonic acid. However, since aminoplastic formers and formulation aid (I) can have overlapping definitions and are then mutually indistinguishable - for example all known (thio)urea-formaldehyde-sulphide condensation products wherein

/...





the conversion is not greater than 99% are prejudicial to novelty. However, in equilibrium condensations of this type, not to mention similar known precondensation steps, complete condensation is not normally achieved, whilst (thio)urea residuals of, for example, 1% are fully to be expected. Hence, where there is a significant overlap of aminoplastic formers and formulation aids - see Claims 2 and 3 of the present application - this can be assumed to be prejudicial to novelty. In this regard, attention is drawn to D1, cited above.

2. Furthermore, contrary to the applicant's assertion, it is not altogether clear in the present Claim 1 whether the given formulation aids are actually to be found in unreacted, i.e. free, form. For, as can be derived from the description and Examples 2, 4 and 5 of the application, addition of the formulation aid takes place not only following **completed** condensation, but also **during** the condensation reaction. In that event, however, incorporation of the formulation aid can be expected. This is supported by the prior art. In D2, for example, a two-step addition of aminoplastic formers such as (thio)urea is envisaged, with said step being carried out under precisely the same condensation conditions as in the present application - see method Claim 8 or Examples 2, 4 and 5; thus, in the second reaction stage therein, following addition of the formulation aid, condensation is completed with a low pH. In this regard, attention is drawn to the fact that the method Claim 8 of the present application does **not**

/...



disclose an **essential subsequent** proportioning of a third aliquot, since the aliquots according to said claim include the value 0%. This is also supported by the Examples 2, 4 and 5. Thus, since the application is consistent with the conditions of the method of D2, it can likewise be assumed that **incorporation** of the formulation aid (I) will occur in the present application. The applicant's reasoning in this respect is therefore not convincing.

Accordingly, Claim 2 of D2 in combination with Claim 1 of said document, as well as column 5, line 30 and Example, can be considered prejudicial to novelty in respect of the variants of (thio)urea. In view of the broadly defined in Claim 1 of the present application, a selection based on the proportions of reagent is not acceptable.

In conclusion, it should be retained that, in respect of the incorporation of the formulation aids and also their proportions, the subject matter of the present Claims 1-12 of the application is not delimited over the prior art and in consequence is not novel.

An inventive step can be established only if novelty has been demonstrated. It should be duly noted that both D1 and D2 relate to a comparable problem.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Weickmann & Weickmann

An:

WEICKMANN & WEICKMANN  
Postfach 860 820  
81635 München  
ALLEMAGNE

PCT 22. JAN. 2002

Frist:  
Patentanwälte

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr) 21.01.2002

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
23208P wO

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/09587

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
29/09/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
29/09/1999

Anmelder  
SKW POLYMERS GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung  
beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Litzenburger, J-J

Tel. +49 89 2399-8153





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23208P wO	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G12/40		
Anmelder SKW POLYMERS GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  16/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Ast, W  Tel. Nr. +49 89 2399 8669 





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1,4-11                      ursprüngliche Fassung

2,3                      eingegangen am                      14/12/2001    mit Schreiben vom                      14/12/2001

### **Patentansprüche, Nr.:**

2-12                      ursprüngliche Fassung

1                      eingegangen am                      14/12/2001    mit Schreiben vom                      14/12/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



### Neuheit und erfinderische Tätigkeit

Dieser Internationale Vorläufige Prüfungsbericht berücksichtigt das Schreiben des Anmelders vom 14.12.01 und ersetzt damit den zuvor abgesandten Prüfungsbericht.

Die nunmehr vorliegenden Ansprüche enthalten Klarstellungen im Hinblick auf die Klarheitseinwände 3.1-3.3 des ersten Bescheids, entsprechen ansonsten den ursprünglichen Ansprüchen.

Der Gegenstand von Anspruch 1 bezieht sich auf sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis von Aminoplastbildnern mit 2 Aminogruppen, Formaldehyd und Sulfit u/o Naphthalinsulfonsäure sowie Formulierungshilfsmittel (I) u/o (II).

Zur Neuheit führt die Anmelderin als Hauptargument aus, daß im Gegensatz zu EP-A-0 238 930 (1), EP-A-0 690 083 (2) und WO-A-96/34027 (3) die Formulierungshilfsmittel I und II in **nicht reagierter** Form vorliegen. Dieser Argumentation kann aus folgenden Gründen nicht gefolgt werden:

1) Der vorliegenden Anspruch 1 ist so breit gefaßt, daß er Mengen an Formulierungshilfsmittel bis hinunter **zu 1%**, bezogen auf den Aminoplastbildner bzw. die Naphthalinsulfonsäure umfaßt. Da jedoch Aminoplastbildner und Formulierungshilfsmittel I in ihrer Bedeutung überlappen können und für diesen Fall nicht unterscheidbar sind, sind z.B. alle bekannten (Thio)Harnstoff-Formaldehyd-Sulfit-Kondensationsprodukte neuheitsschädlich, bei denen der Umsatz nicht höher als 99% liegt. Bei derartigen Gleichgewichtskondensationen wird aber üblicherweise nicht Vollständigkeit erzielt, sondern es sind durchaus Reste von (Thio)Harnstoff von z.B. 1% zu erwarten, ganz zu schweigen von entsprechenden bekannten Vorkondensationsstufen. D.h. im Fall der bedeutungsmäßigen Überlappung von Aminoplastbildner und Formulierungshilfsmittel (vgl. Ansprüche 2+3 der Anmeldung) ist also von Neuheitsschädlichkeit auszugehen. Es wird dazu z.B. auf die bereits zitierte (1) hingewiesen.

b) Außerdem ist entgegen der Behauptung des Anmelders in vorliegendem Anspruch 1 nicht zweifelsfrei klar, ob sich die angegebenen Formulierungsmittel tatsächlich in nicht reagierter, also freier Form befinden. Denn wie sich aus der



Beschreibung und Beispiel 2,4 und 5 der Anmeldung ergibt, wird das Formulierungsmittel nicht nur nachträglich **nach erfolgter** Kondensation, sondern auch **während** der Kondensationreaktion zugesetzt. Für einen solchen Fall ist aber mit dem Einbau des Formulierungsmittels zu rechnen. Dies wird durch den Stand der Technik gestützt. In (2) ist z.B. eine zweistufige Zugabe von Aminoplastbildnern wie (Thio)harnstoff vorgesehen und zwar unter den gleichen Kondensationsbedingungen wie in der Anmeldung (vgl. Verfahrensanspruch 8 oder Beispiele 2,4 und 5) angegeben. D.h. in der zweiten Reaktionsstufe nach Zusatz des Formulierungshilfsmittels wird bei niedrigem pH zu Ende kondensiert. Es wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß der Verfahrensanspruch 8 der Anmeldung **nicht zwingend** die **nachträgliche** Dosierung einer dritten Teilmenge vorsieht, weil anspruchsgemäß die Teilmengen den Wert 0% miteinschließen. Dies wird auch durch die Beispiele 2,4 und 5 gestützt. Da also die Verfahrensbedingungen in (2) und der Anmeldung übereinstimmen, ist auch in der Anmeldung von einem **Einbau** des Formulierungsmittels I auszugehen. Die diesbezügliche Argumentation des Anmelders ist also nicht überzeugend.

Demzufolge ist Anspruch 2 mit Anspruch 1 in (2) für die Varianten (Thio) Harnstoff sowie auch Spalte 5 Zeile 30 und Bsp. 4 als neuheitsschädlich anzusehen. Eine Auswahl bezüglich der Mengen an Reaktanden kann angesichts der breitgefaßten Mengen in Anspruch 1 der Anmeldung nicht akzeptiert werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß der Anmeldungsgegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-12 sowohl hinsichtlich des Einbaus der Formulierungshilfsmittel als auch bezüglich ihrer Mengen nicht vom zitierten Stand der Technik abgegrenzt und somit nicht neu ist.

Nur bei Herstellung der Neuheit kann die erfinderische Tätigkeit beurteilt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß (1) sowie (2) das vergleichbare Problem betreffen.

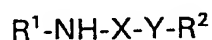




All diesen Kondensationsprodukten ist jedoch als Nachteil gemeinsam, dass bei der Sprühtrocknung von wässrigen Lösungen herkömmlicher Fließmittel die speziell für die Anwendung im  $\text{CaSO}_4$ -Bereich wichtige Frühfestigkeitsentwicklung durch die hohe thermische Belastung bei der Trocknung äußerst negativ beeinflusst wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfite und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd zu entwickeln, die als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Zusatzmittel den genannten Nachteil der thermischen Veränderung nicht zeigen, sondern über einen weiten Temperaturbereich stabil sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch sulfonierte Kondensationsprodukte gelöst, die zusätzlich mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$  oder gemeinsam  $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}$

X =  $-\text{CH}_2$ , CO, CS

Y = S, NH,  $-(\text{CH}_2)_m\text{-}$

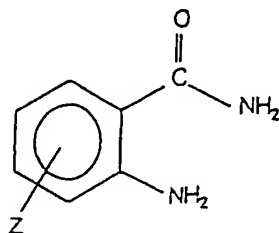
n = 0 bis 9

m = 1 bis 4 ist;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- 3 -



5

10 worin

Z = -OCH<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-NH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, -CHO, H,  
M = Kation, insbesondere Na ist,

15 enthalten und in denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis  
6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von  
Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

20 Entgegen allen Erwartungen wurde bei den lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukten gemäß Erfindung neben der gewünschten  
Temperaturstabilität auch festgestellt, dass die für diese Produktklasse  
bisher typischen und unerwünschten Ausgasungen an Formaldehyd  
und/oder Ammoniak drastisch reduziert waren. Dieser Effekt war in dieser  
25 Deutlichkeit nicht vorhersehbar.

Bzgl. der Komponenten der lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukte sieht die Erfindung als bevorzugte  
Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff vor. Diese können  
30 gegebenenfalls bis zu 70 Gew.-% durch Thioharnstoff, Dicyandiamid, ein  
Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus ersetzt werden, wobei allerdings  
Bereiche von 30 bis 50 Gew.-% zu bevorzugen sind.



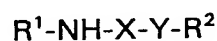
14. Dez. 2001

PCT/EP 00/09587

23208P WO/WWASpu

**Neuer Anspruch 1**

1. Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfit und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$  oder gemeinsam  $-(CH_2)_n-CH_2-$

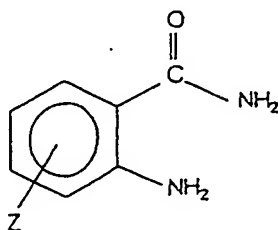
X =  $-CH_2$ , CO, CS

Y = S, NH,  $-(CH_2)_m-$

n = 0 bis 9

m = 1 bis 4 ist;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)





worin

$Z = -OCH_3, -SO_3H, -SO_3^{\cdot-}M^+, -NO_2, -NH_2, -NH-NH_2, -CO_2^{\cdot-}M^+, -CHO, H,$

$M =$  Kation ist

enthalten und dass das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 :  
1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis  
von Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.



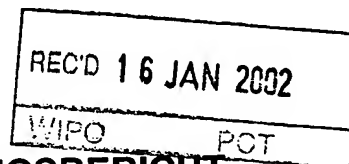


# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23208P wO	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G12/40		
Anmelder SKW POLYMERS GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  16/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  14.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Ast, W  Tel. Nr. +49 89 2399 8669 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-11                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



**1. Neuheit**

Der Gegenstand von Anspruch 1 bezieht sich auf sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis von Aminoplastbildnern mit 2 Aminogruppen, Formaldehyd und Sulfit u/o Naphthalinsulfonsäure sowie Formulierungsmittel (I) u/o (II).

Da jedoch die Aminoplastbildner und Formulierungsmittel überlappen können (vgl. z.B. Harnstoff in Ansprüchen 2 und 3), ist in einem solchen Fall im beanspruchten Produkt nicht klar, welcher Anteil auf den Aminoplastbildner bzw das Formulierungsmittel entfällt. Somit sind grundsätzlich alle bekannten sulfonierten Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Formaldehyd und Sulfit auch ohne den Zusatz von Formulierungsmittel (I) bzw (II) neuheitsschädlich soweit sie die angegebenen Molverhältnisse erfüllen also z.B. EP-A-0 238 930 (1).

Erst recht neuheitsschädlich relevant ist EP-A-0 690 083 (2) (auch in der Beschreibung gewürdigt), weil dort der Zusatz von z.B. (Thio)Harnstoff (vgl. A 2 in (2)) vorgesehen ist. Außerdem sind die Verfahrensstufen in (2) vgl. Sp 4 Z 55 - Sp 5 Z 11, sowie Bsp 2 u. 3, offensichtlich nicht von den Verfahrensmerkmalen gemäß Anspruch 8 unterscheidbar. Der in (2) außerdem vorgesehene Einsatz eines Oxidierungsschrittes kann die Neuheit offensichtlich nicht herstellen, da dies auch gemäß vorliegenden Anspruchswortlaut des Anmeldungsgegenstand nicht ausgeschlossen ist.

Somit ist (1) und (2) neuheitsschädlich für die Ansprüche 1-12.

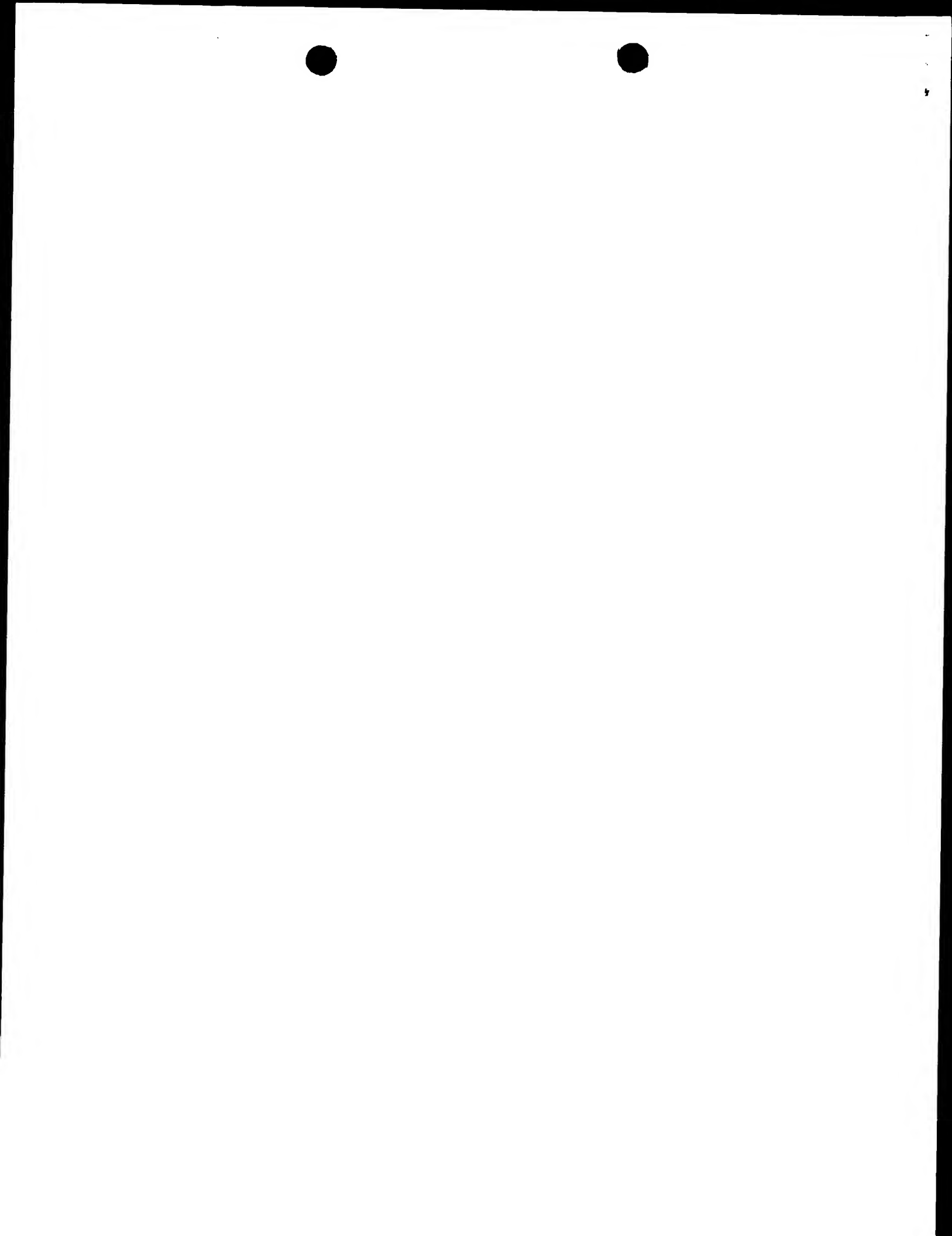
WO-A-96/34027 (3) offenbart ebenfalls die Addition von z.B. Harnstoff (vgl. S 9 Z 4 ff in (3)) zu sulfonierten Amino-Kondensationsprodukten und ist somit neuheitsschädlich für zumindest Anspruch 1.

**2. Erfinderische Tätigkeit**

Nur wenn die Neuheit eindeutig hergestellt werden kann, kann die erfinderische Tätigkeit beurteilt werden.

**3. Außerdem wird im Hinblick auf die Klarheit des Anmeldungsgegenstandes auf folgendes hingewiesen:**

- 3.1 Es besteht ein Widerspruch zwischen Anspruch 3 und den Beispielen 2+3 einerseits und Anspruch 1 andererseits dahingehend, daß Anspruch 1





offensichtlich wegen der obligatorischen Liste der "Z"-Substituenten Anthranilsäureamid selbst nicht mitumfaßt.

- 3.2 In Anspruch 1 ist die Definition, daß R1 und R2 unabhängig voneinander den zweiwertigen Rest  $-(CH_2)_n-CH_2-$  bilden kann, nicht klar.  
Im Hinblick auf die tatsächlich eingesetzte Substanz 2-Imidazolidinon ist offenbar für diesen Fall nicht "unabhängig voneinander" sondern "zusammen" gemeint.
- 3.3 In Anspruch 1 ist nicht klar, warum bei den Molmengenangaben im Falle der Sulfit-Variante die Aminoplastbildner-Menge mit 1 Mol angegeben ist, aber im Falle der Naphthalinsulfonsäure-Variante jegliche Angabe einer Aminoplastbildner-Menge fehlt.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 16 JAN 2002

WIPO PCT


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 23208P WO	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G12/40		
Anmelder SKW POLYMERS GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

## CORRECTED VERSION

Datum der Einreichung des Antrags  16/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  21.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Ast, W  Tel. Nr. +49 89 2399 8669





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

## I. Grundlage des Berichts

4. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17))*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1,4-11	ursprüngliche Fassung		
2,3	eingegangen am	14/12/2001	mit Schreiben vom 14/12/2001

### Patentansprüche, Nr.:

2-12	ursprüngliche Fassung		
1	eingegangen am	14/12/2001	mit Schreiben vom 14/12/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**Internationales Aktenzeichen **PCT/EP00/09587**

- ☐ Ansprüche, Nr.:  
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind ~~diesem Bericht~~ beizufügen).

6. ~~Erwünschte~~ zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche  
Nein: Ansprüche 1-12

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche  
Nein: Ansprüche 1-12

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche 1-12  
Nein: Ansprüche

2. ~~Unterlagen~~ und Erklärungen  
siehe ~~Beiblatt~~





**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

**Neuheit und erfinderische Tätigkeit**

Dieser Internationale Vorläufige Prüfungsbericht berücksichtigt das Schreiben des Anmelders vom 14.12.01 und ersetzt damit den zuvor abgesandten Prüfungsbericht.

Die nunmehr vorliegenden Ansprüche enthalten Klarstellungen im Hinblick auf die Klarheitseinwände 3.1-3.3 des ersten Bescheids, entsprechen ansonsten den ursprünglichen Ansprüchen.

Der Gegenstand von Anspruch 1 bezieht sich auf sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis von Aminoplastbildnern mit 2 Aminogruppen, Formaldehyd und Sulfit u/o Naphthalinsulfonsäure sowie Formulierungshilfsmittel (I) u/o (II).

Zur Neuheit führt die Anmelderin als Hauptargument aus, daß im Gegensatz zu EP-A-0 238 930 (1), EP-A-0 690 083 (2) und WO-A-96/34027 (3) die Formulierungshilfsmittel I und II in **nicht reagierter** Form vorliegen. Dieser Argumentation kann aus folgenden Gründen nicht gefolgt werden:

1) Der vorliegenden Anspruch 1 ist so breit gefaßt, daß er Mengen an Formulierungshilfsmittel bis hinunter **zu 1%**, bezogen auf den Aminoplastbildner bzw. die Naphthalinsulfonsäure umfaßt. Da jedoch Aminoplastbildner und Formulierungshilfsmittel I in ihrer Bedeutung überlappen können und für diesen Fall nicht unterscheidbar sind, sind z.B. alle bekannten (Thio)Harnstoff-Formaldehyd-Sulfit-Kondensationsprodukte neuheitsschädlich, bei denen der Umsatz nicht höher als 99% liegt. Bei derartigen Gleichgewichtskondensationen wird aber üblicherweise nicht Vollständigkeit erzielt, sondern es sind durchaus Reste von (Thio)Harnstoff von z.B. 1% zu erwarten, ganz zu schweigen von entsprechenden bekannten Vorkondensationsstufen. D.h. im Fall der bedeutungsmäßigen Überlappung von Aminoplastbildner und Formulierungshilfsmittel (vgl. Ansprüche 2+3 der Anmeldung) ist also von Neuheitsschädlichkeit auszugehen. Es wird dazu z.B. auf die bereits zitierte (1) hingewiesen.

b) Außerdem ist entgegen der Behauptung des Anmelders in vorliegendem Anspruch 1 nicht zweifelsfrei klar, ob sich die angegebenen Formulierungsmittel tatsächlich in nicht reagierter, also freier Form befinden. Denn wie sich aus der



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09587

Beschreibung und Beispiel 2,4 und 5 der Anmeldung ergibt, wird das Formulierungsmittel nicht nur nachträglich **nach erfolgter** Kondensation, sondern auch **während** der Kondensationreaktion zugesetzt. Für einen solchen Fall ist aber mit dem Einbau des Formulierungsmittels zu rechnen. Dies wird durch den Stand der Technik gestützt. In (2) ist z.B. eine zweistufige Zugabe von Aminoplastbildnern wie (Thio)harnstoff vorgesehen und zwar unter den gleichen Kondensationsbedingungen wie in der Anmeldung (vgl. Verfahrensanspruch 8 oder Beispiele 2,4 und 5) angegeben. D.h. in der zweiten Reaktionsstufe nach Zusatz des Formulierungshilfsmittels wird bei niedrigem pH zu Ende kondensiert. Es wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß der Verfahrensanspruch 8 der Anmeldung **nicht zwingend** die **nachträgliche** Dosierung einer dritten Teilmenge vorsieht, weil anspruchsgemäß die Teilmengen den Wert 0% miteinschließen. Dies wird auch durch die Beispiele 2,4 und 5 gestützt. Da also die Verfahrensbedingungen in (2) und der Anmeldung übereinstimmen, ist auch in der Anmeldung von einem **Einbau** des ~~Formulierungsmittels~~ ~~auszugehen~~. Die diesbezügliche Argumentation des Anmelders ist also nicht überzeugend. ~~Demzufolge ist Anspruch 2 mit Anspruch 1 in (2) für die Varianten (Thio) Harnstoff sowie auch Spalte 5 Zeile 30 und Bsp. 4 als neuheitsschädlich anzusehen.~~ Eine Auswahl bezüglich der Mengen an Reaktanden kann angesichts der breitgefaßten Mengen in Anspruch 1 der Anmeldung nicht akzeptiert werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß der Anmeldungsgegenstand der ~~vorliegenden Ansprüche~~ 1-12 sowohl hinsichtlich des Einbaus der Formulierungshilfsmittel als auch bezüglich ihrer Mengen nicht vom zitierten Stand der Technik ~~abgegrenzt~~ und somit nicht neu ist.

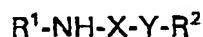
Nur bei Herstellung der Neuheit kann die erfinderische Tätigkeit beurteilt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß (1) sowie (2) das vergleichbare Problem betreffen.



All diesen Kondensationsprodukten ist jedoch als Nachteil gemeinsam, dass bei der Sprühtrocknung von wässrigen Lösungen herkömmlicher Fließmittel die speziell für die Anwendung im  $\text{CaSO}_4$ -Bereich wichtige Frühfestigkeitsentwicklung durch die hohe thermische Belastung bei der Trocknung äußerst negativ beeinflusst wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfid und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd zu entwickeln, die als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Zusatzmittel den genannten Nachteil der thermischen Veränderung nicht zeigen, sondern über einen weiten Temperaturbereich stabil sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch sulfonierte Kondensationsprodukte gelöst, die zusätzlich mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$  oder gemeinsam  $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}$

X =  $-\text{CH}_2$ , CO, CS

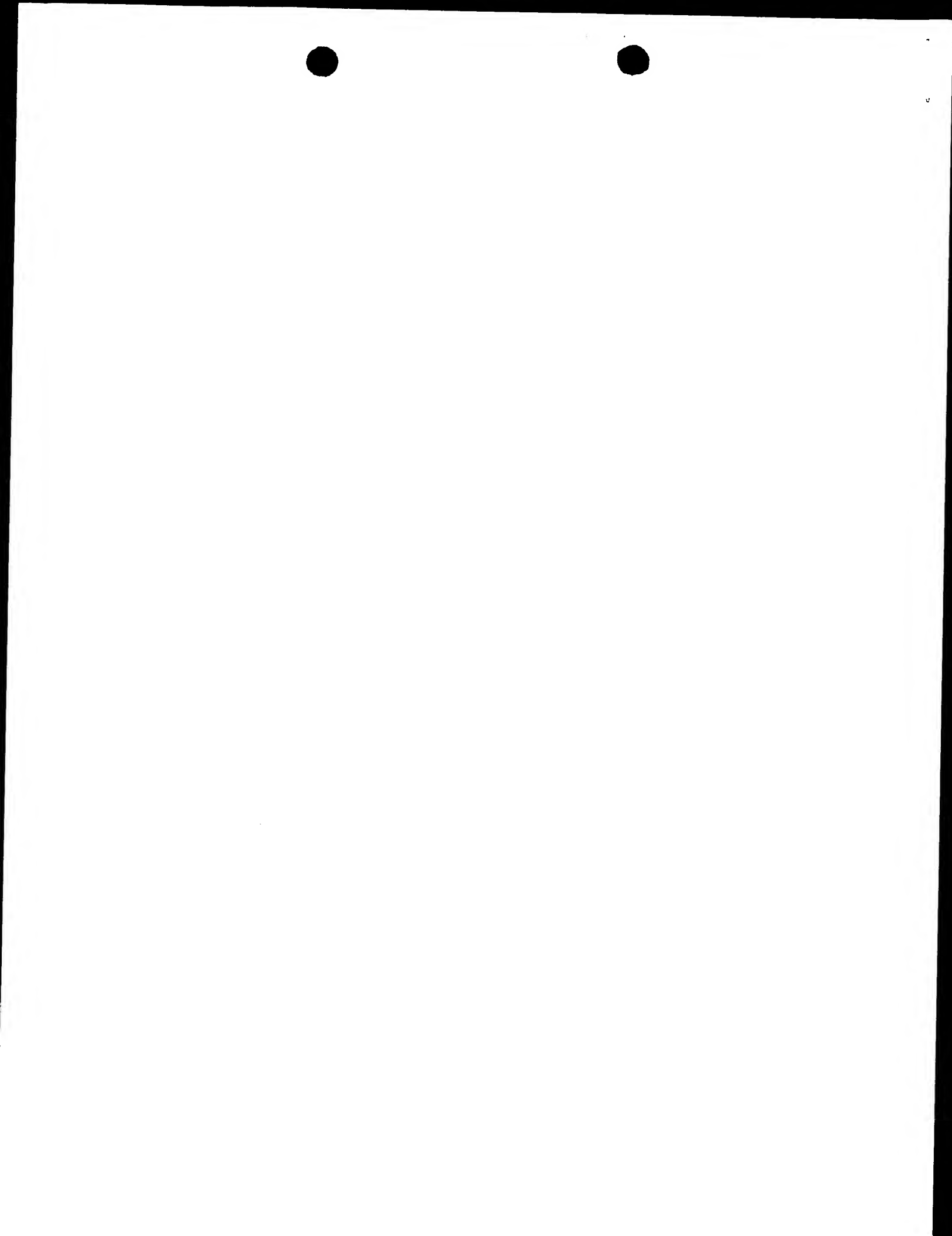
Y = S, NH,  $-(\text{CH}_2)_m\text{-}$

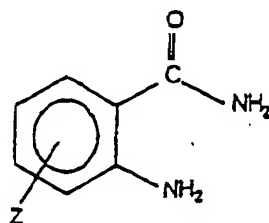
n = 0 bis 9

m = 1 bis 4 ist;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

GEAENDERTES BLATT





5

10 worin

Z = -OCH<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-NH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>M<sup>+</sup>, -CHO, H,  
M = Kation, insbesondere Na ist,

15

enthalten und in denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis  
6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von  
Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

20

Entgegen allen Erwartungen wurde bei den lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukten gemäß Erfindung neben der gewünschten  
Temperaturstabilität auch festgestellt, dass die für diese Produktklasse  
bisher typischen und unerwünschten Ausgasungen an Formaldehyd  
und/oder Ammoniak drastisch reduziert waren. Dieser Effekt war in dieser  
Deutlichkeit nicht vorhersehbar.

25

Bzgl. der Komponenten der lagerstabilen sulfonierten  
Kondensationsprodukte sieht die Erfindung als bevorzugte  
Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff vor. Diese können  
gegebenenfalls bis zu 70 Gew.-% durch Thioharnstoff, Dicyandiamid, ein  
Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus ersetzt werden, wobei allerdings  
Bereiche von 30 bis 50 Gew.-% zu bevorzugen sind.

30

GEAENDERTES BLATT



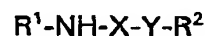


PCT/EP 00/09587

23208P WO/WWASpu

**Neuer Anspruch 1**

1. Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis eines Aminoplastbildners mit mindestens zwei Aminogruppen und Sulfit und/oder Naphthalinsulfonsäure sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie mindestens ein stickstoffhaltiges Formulierungshilfsmittel ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$  oder gemeinsam  $-(CH_2)_n-CH_2-$

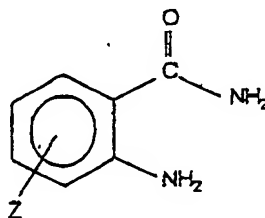
X =  $-CH_2$ , CO, CS

Y = S, NH,  $-(CH_2)_m-$

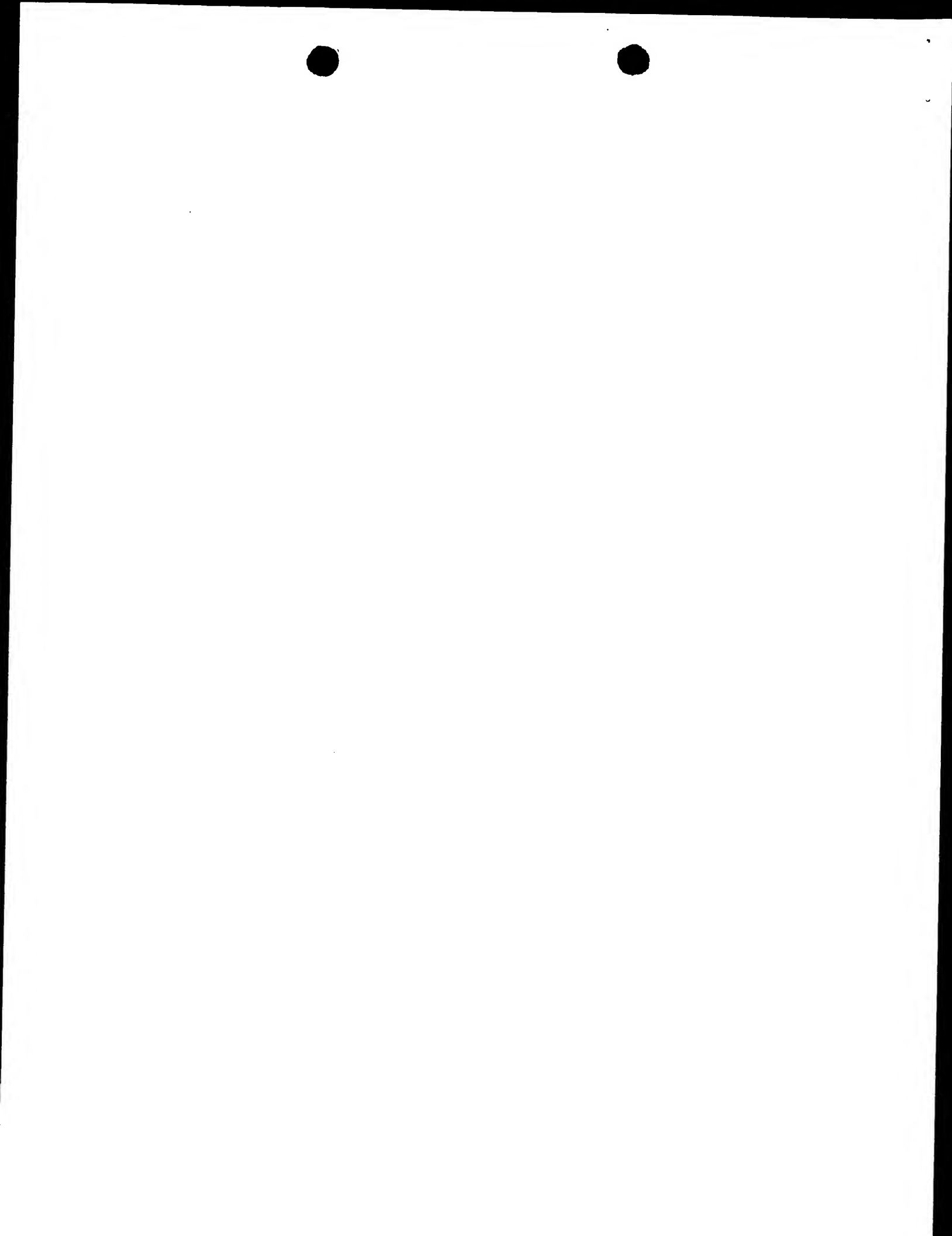
n = 0 bis 9

m = 1 bis 4 ist;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



GEAENDERTES BLATT



worin

$Z = -OCH_3, -SO_3H, -SO_3^-M^+, -NO_2, -NH_2, -NH-NH_2, -CO_2^-M^+,$   
 $-CHO, H,$

$M =$  Kation ist

enthalten und dass das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :  
Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 :  
1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis  
von Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem  
Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

GEAENDERTES BLATT



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



E 17. APR 2001



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

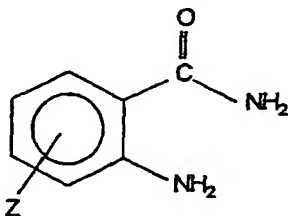
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/23450 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 12/40, 14/12, C04B 24/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09587
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
29. September 2000 (29.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 46 591.6 29. September 1999 (29.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SKW POLYMERS GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-  
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLLAND, Uwe  
[DE/DE]; Sonnenleite 30, 83361 Kienberg (DE).  
MATZINGER, Martin [DE/DE]; Lindach 33, 83308  
Trostberg (DE). PLANK, Johann [DE/DE]; Grähin-Adel-  
heid-Strasse 9, 83308 Trostberg (DE).
- (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9,  
81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SULFONATED CONDENSATION PRODUCTS WHICH ARE STABLE IN STORAGE, METHOD FOR THE PRO-  
DUCTION THEREOF, AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: LAGERSTABILE SULFONIERTE KONDENSATIONSPRODUKTE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTEL-  
LUNG UND DEREN VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to sulfonated condensation products which are stabile in storage and which are based on aminoplastic formers comprising at least two amino groups or naphthalene and formaldehyde and, optionally comprising organic nitrogen bases which additionally contain, as nitrogenous formulation auxiliary agents, compounds of general formula (I)  $R^1-NH-X-Y-R^2$ , wherein  $R^1$  and  $R^2$ , independent of one another, represent H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$ ;  $X = -CH_2$ , CO, CS;  $Y = S$ , NH,  $-(CH_2)_m-$ ;  $n = O$  to 9;  $m = 1$  to 4; and/or compounds of general formula (II), wherein  $Z = -OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-CO_2Na^+$ ,  $-CHO$ . According to the invention, the mol ratio of aminoplastic formers: formaldehyde: sulfite: nitrogenous formulation

auxiliary agents equals 1: 1.9 to 6.0: 1.0 to 2.0: 0.01 to 1.5 and/or the mol ratio of naphthalene sulfonic acid: formaldehyde: nitrogenous formulation auxiliary agents equals 1: 0.7 to 3.0: 0.01 to 1.5. The invention also relates to a method for producing these condensation products and to their use, especially as additives for inorganic binding agents and for hydraulically setting dry mixtures that contain these inorganic binding agents. The inventive sulfonated condensation products which are stabile in storage are characterized, above all, by having a significantly increased thermal stability.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis Aminoplastbildner mit mindestens zwei Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen, die zusätzlich als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I):  $R^1-NH-X-Y-R^2$ , worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-(CH_2)_n-CH_2-$ ;  $X = -CH_2$ , CO, CS;  $Y = S$ , NH,  $-(CH_2)_m-$ ;  $n = O$  bis 9;  $m = 1$  bis 4; und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II) worin  $Z = -OCH_3$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3Na^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-NH_2$ ,  $-CO_2Na^+$ ,  $-CHO$ , enthalten und bei denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner: Formaldehyd: stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1: 1,9 bis 6,0; 1,0 bis 2,0; 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von Naphthalinsulfonsäure: Formaldehyd: stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1: 0,7 bis 3,0; 0,01 bis 1,5 beträgt. Beschrieben wird ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung, insbesondere als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die diese anorganischen Bindemittel enthalten. Insgesamt zeichnen sich die erfindungsgemäßen lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte vor allem durch eine signifikant erhöhte thermische Stabilität aus.

WO 01/23450 A1

